

岩石鉱物鉱床学会誌

第46巻 第1号

昭和36年(1961)7月5日

研 究 報 文

- 岐阜県 苗木産水晶の微量成分 {大 森 啓 一
今 野 弘
水晶の錐面に見られる成長丘 秋 月 瑞 彦
ベンヴィス鉱の加熱変化 伊 藤 建 三
岡山県の三郡変成岩中のパンペリー石 {関 陽 太
光 野 千 郎
メキシコ Guerrero 州 Huitzucó 産リビングストーン石と Las
Pailas 産黒辰砂について(予報) {安 達 和 夫
針 谷 春

会 報

昭和36年度秋季例会及び見学旅行予告, 昭和36年度合同秋季大会(秋田)
予告

抄 録

- 鉱物学及び結晶学 石英-鱗珪石変移 他6件
岩石学及び火山学 頁岩の蒸気圧下の熔融 他8件
金 属 鉱 床 学 金属硫化物の固体拡散及び気化作用の実験研究 他8件
石 油 鉱 床 学 大西洋の深海堆積物コア 他3件

東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室内

日本岩石鉱物鉱床学会

本 会 役 員

会 長 河野義礼

評議員 石川俊夫, 上田潤一, 牛島信義, 大森啓一, 片山信夫, 加藤磐雄, 兼子 勝,
久野 久, 斎藤 仁, 三枝守維, 柴田秀賢, 鈴木廉三九, 須藤俊男, 末野悌六,
千葉忠昌, 竹内常彦, 富田 達, 根本忠寛, 野田真三郎, 原田準平, 早川典
久, 堀越義一, 本多共之, 増井淳一, 待場 勇, 八木健三, 吉木文平, 吉沢
甫, 吉村豊文, 渡辺武男 (五十音順)

前会長及び前幹事 渡辺万次郎, 伊藤貞市, 石井清彦, 鈴木 醇, 坪井誠太郎

会 報

昭和 36 年度秋季例会及び見学旅行予告 次の予定で日本鉱物学会及び日本鉱山地質学
会と共催の秋季例会及び見学旅行を開催しますから、講演希望の方は御申込み下さい。

日 時 昭和 36 年 10 月 6 日～9 日

場 所 北海道大学理学部地質学鉱物学教室

見学旅行 下川鉱山, イトムカ鉱山, 住友奔別及び北炭夕張炭礦

講演申込 所属・卒業年度・氏名を明記し, 400 字以内の講演要旨を添えて, 8 月
28 日(月)まで必着するよう本会宛申込みこと。

昭和 36 年度合同秋季大会(秋田)開催予告 次の予定で日本鉱業会他 5 学協会と合同
の秋季大会を開催します。詳細は別紙綴込を御覧下さい。

日 時 昭和 36 年 10 月 13 日～16 日

場 所 秋田大学鉱山学部

会費納入の件 本年度会費 1,000 円(但し, 大学院学生を除く学生会員は本年度に限
り 500 円)を未納の方は本会(振替仙台 8825 番)宛至急お納め下さい。昨年度以前の
未納分は曩に直接お知らせしましたが, 特に多額に滞納されている方は, 至急お納め下さ
らないと, 会誌の発行が停止されますのでご注意下さい。

研究報文

岐阜県苗木産水晶の微量成分

Minor compositions in quartz from Naegi,
Gifu Prefecture

大 森 啓 一 (Keiichi Omori)*

今 野 弘 (Hiroshi Konno)*

1. 緒 言

水晶中の微量成分については発光分光分析による研究が、現在迄に若干報告^{1), 2), 3)} されているが、定量的に行われた研究は殆んどなかった。従つて筆者等はいかねてからこの研究に志し、ベグマタイトに産する水晶中の微量成分を定量的に求め、この微量成分の結晶内の分布状態を詳らかにすべく実験を行つて来た。こゝには苗木産水晶についての結果を報告する。

2. 腐 蝕 実 験

実験に使用した試料は岐阜県苗木産のベグマタイトの水晶である。群生する石英結晶の一つで、大きさは主軸方向に10cm、側軸方向に6.5cmで、結晶の上端は無色透明であるが、内部は包裹物を含み半透明である。この水晶を尖端より1.2cm間隔で、主軸に直角な方向に切断し、第1図の如くA, B, C, Gと符号づけた。両面を研磨して、HF溶液で腐蝕し、次にこの腐蝕面を反射光線下で観察、写真撮影すると、第2図(1)及び(2)の様なドーフィネ双晶とブラジル双晶が認められた。第2図でB', C',, G'で示したものは切断面の裏面側である。

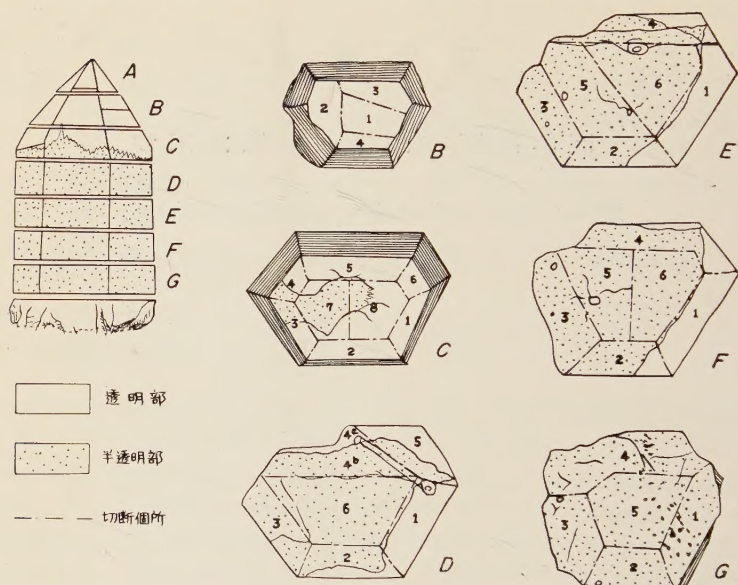
第2図から明かな様にドーフィネ双晶の発達状態は水晶の尖端部と下部とで著しく異なっている。尖端部では双晶個体の境界が簡単で、境界線は柱面と平行であり、双晶は三方晶系的に発達している(第2図B~C)。これに対して下部では双晶個体が次第に細かく多数となる(第2図D~G)。

又これらのドーフィネ双晶の発達する結晶の外縁部にはブラジル双晶が発達している(第2図C'~F)。このブラジル双晶は包裹物を含まない無色透明な部分にのみ生じ、Eで最もよく発達し、これより上方のC'、及び下方のF'では消滅している。

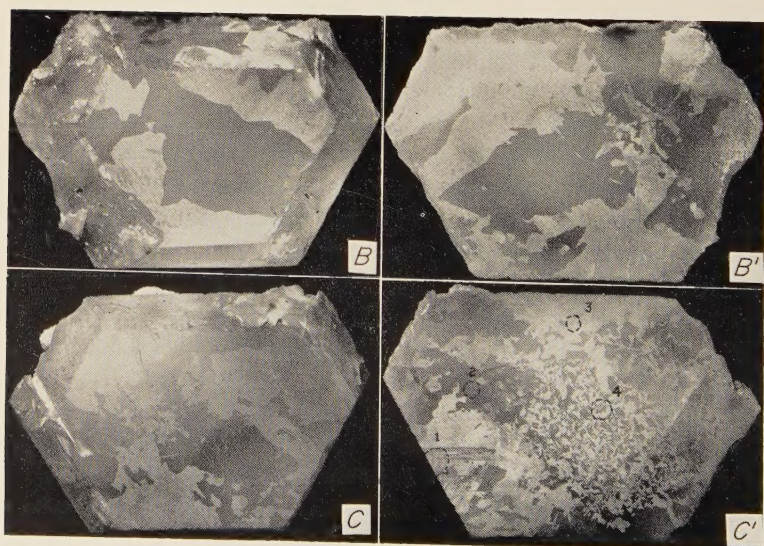
これらのドーフィネ双晶の複雑な発達は微細な雲状包裹物によるものと考えられる。

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

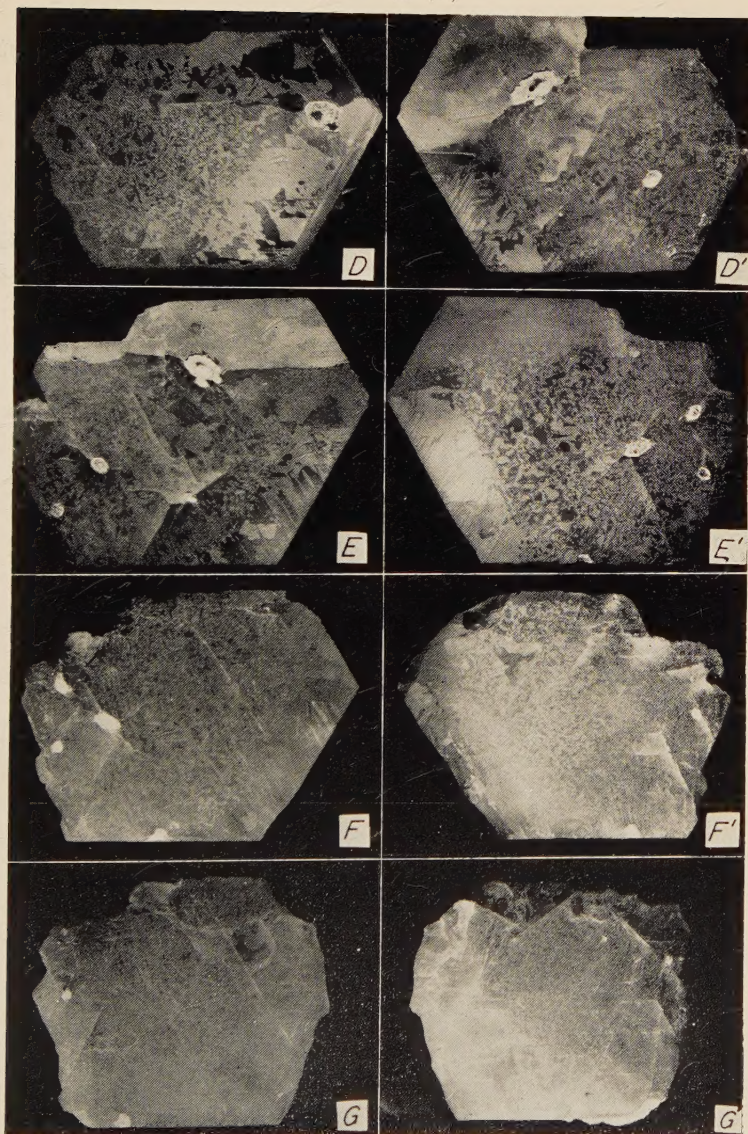
第 1 図



第 2 図 (1)



第 2 図 (2)

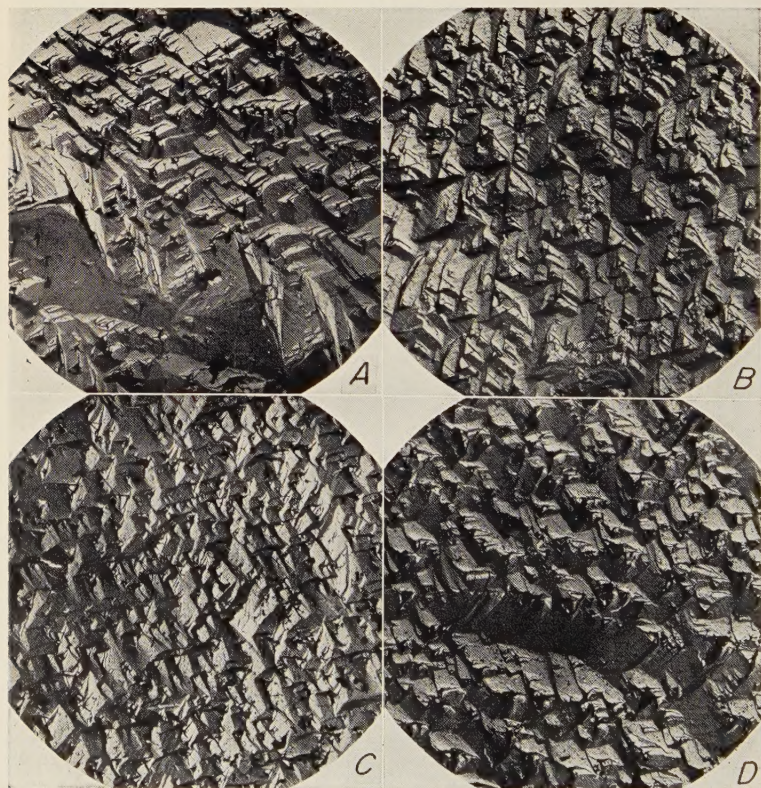


即ち結晶の尖端部に近き無色透明の部分では双晶の発達が簡単であり、雲状包裹物の多い部分では双晶が複雑に発達しているからである。これは曩に観察した神津、大森⁴⁾の結果と良く一致している。これらの包裹物は結晶の冷却の際に伴う収縮を妨害し、内部的歪力を生じ、このため双晶の生成を招いたものと解釈される。

3. 電子顕微鏡写真

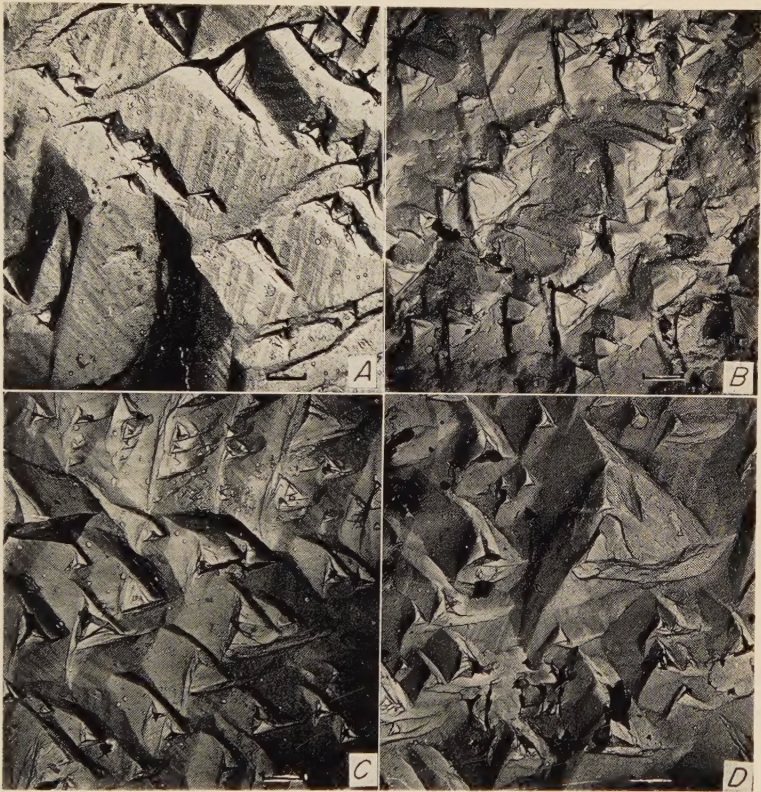
上述の蝕像面を次に電子顕微鏡下で観察し写真を撮影した。第2図 C' の 1, 2, 3, 4 の 4 箇所を夫々第3図 (1) 及び (2) に A, B, C, D として示す。A はブラジル双晶の部分、B, C 及び D はドーフィネ双晶の部分であつて、何れにも蝕像の形が良く示されている。

第 3 図 (1)



水晶蝕像の電子顕微鏡写真 ($\times 1333$), A, B, C 及び D はそれぞれ第2図 (1) の C' の 1, 2, 3 及び 4 を撮影したものである。

第 3 図 (2)



水晶蝕像の電子顕微鏡写真，A，B，C 及び D は第 3 図 (1) と同じ (指定の長さが 1μ)。

4. 試料及び分析法

(1) 試料の調製 先づ第 1 図に示した様に水晶を切断した。この切断にはダイヤモンドカッティングホイールを用い、この際附着したと思われる不純物は水洗後、希塩酸で除去した。次にダイヤモンドモーターで粉碎する際にも若干量の鉄が混入するので、これ等を磁石でとり除いた後、希塩酸で洗滌、精選試料のみをめのう乳鉢で細粉して分析に供した。

(2) Fe, Al の定量法 ここにはオキシ法を用いた。微量の Fe は O フェナンスロリン法⁵⁾ 等で比較的精度よく定量することができるが、微量の Al を迅速且つ正確に定量する為に一般に用いられている方法は煩雑である。この際比色定量法が便利であるが、アルミノ⁶⁾を使用する方法では鉄の妨害が大きく、このため鉄を分離するか或は

掩蔽するための前処理が必要となり、微量を定量するためには尙問題が残されている。このため多少の鉄の存在下でも可能な Al 定量法、或は Fe, Al の同時比色法が望まれていた。この目的のために従来のオキシンの抽出比色法⁵⁾を改良して Fe と Al を同時に定量する方法が本島等^{7), 8)}によつて確立されている。筆者等はこれ等の方法を用いて、石英中に含まれている微量の Fe, Al を定量することにした。

この際用いる吸光光度法は高感度である。先ず Fe, Al を他の元素から分離するためにオキシ錯塩を作り、これをクロロホルムで抽出する。この際 pH を変化させることによつて、Fe, Al のオキシ錯塩を他の金属から分離させることができ、これは操作が簡単で、しかも正確な結果が得られ、石英中の 0.0001% 程度の Fe, Al を同時に定量することができる。

Fe^{+++} は pH 2.8~11.2 で緑茶色のオキシ錯塩 $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ となる。これに対し Al 錯塩は pH 4.2~9.8 で $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ の黄色の結晶性沈澱を生じ、pH 3 以下の酸性及び 12 以上のアルカリ性では沈澱を生じない。これらの錯塩の水に対する溶解度は極めて小さく安定であるが、クロロホルムの有機溶媒に容易に溶ける。 $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ のクロロホルム抽出液は黒色を呈し、 $470\text{m}\mu$ と $580\text{m}\mu$ に吸収極大を示す。Al $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ のクロロホルム抽出液は淡黄色で $390\text{m}\mu$ に吸収極大を示し、 $450\text{m}\mu$ 以上には殆んど吸収を示さない。オキシもクロロホルムで抽出されるが、この液は無色であり、大きな吸収が $370\text{m}\mu$ 以下であるため、こゝには影響しない。

V 以外の金属オキシ錯塩は一般に $450\text{m}\mu$ 以下に大きな吸収を示し、Fe と波長が違うので可なり多量のこれら他金属が共存しても容易に Fe を定量することができる。従つて Al と無関係に Fe を定量することが可能となる。Fe と Al が混在する場合には、 $390\text{m}\mu$ の値がこれら両者の含量を示すので、これより $470\text{m}\mu$ で得た Fe の値を引いて Al の値とする。

分析操作は次の様である。前記により精選した粉末試料 (100~150 メツシユ) を白金皿にとり、弗酸並びに少量の硫酸及び過塩素酸を加え、湯浴上で静かに加熱分解し、次に砂浴上で加熱、蒸発乾固し、硫酸塩にして弗酸を駆逐した後、温水中に溶解、弱酸性溶液となし、更にこれを 50ml メスフラスコに入れ、次にこれより 100% 以下の Fe 及び 50% 以下の Al を含む様に分液して、1% オキシ酢酸溶液 3ml を加え、攪拌しつゝ徐々に 2N 酢酸アンモニウム溶液を滴下し、pH 5.0~5.6 に調節すると醋塩が生ずる。これを分液漏斗に移し、蒸留水を加えて全液量を 50ml とする。ついで精製したクロロホルムをビベットで 10ml 加えて 1 分間激しく振盪し、Fe, Al 錯塩を抽出する。この際使用するクロロホルムはその都度 2N 硫酸及び 2N アンモニウム水で夫々 4, 5 回ずつ洗滌、更に蒸留水で数回洗滌した後塩化カルシウムで脱水、これを更に蒸留して精製クロロホルムとする。

かくして得られた Fe, Al 錯塩抽出液を共栓三角フラスコ (脱水のため無水硫酸ナトリウムを入れておく) に入れ、この一部をセルにとり、同様に処理したブランクを対照として $390\text{m}\mu$ 及び $476\text{m}\mu$ の吸光度を測定する。この際 Fe は 5~100%, Al は 5~50% の範囲内が定量できるが、この範囲を越えると精度が落ちる。

試みに産地及び色を異にする 7 個の石英の Fe を、本法と O フェナンスロリン法で定量比較したところ、よく一致した値が得られた。この際両者の差は平均 $\pm 0.0004\%$ であ

つた。

(3) Mg の定量法 これにはキシリジルブルー法⁹⁾を用いた。微量 Mg の吸光光度定量法については、一般にオキシシ法⁵⁾ プリリアントエロー法¹⁰⁾ チタニエロー法¹¹⁾ などの直接 または間接定量法が使用されているが、このうち最も広く用いられて来たチタニエロー法は極めて微量の Mg の定量に際しては 共存塩の影響が大きく再現性を欠くので適当でない。

最近 Mg の呈色試薬としてチタニエローより約 10 倍の鋭敏度をもつ優れたキシリジルブルーが Mann と Yoe¹⁰⁾ によつて報告された。本法によつて鑄鉄中の Mg の定量¹²⁾、標準試薬塩化ナトリウム中の微量 Mg の定量¹³⁾ 等がなされた、例えば塩化ナトリウム中の Mg が 0.0002% の精度をもつて定量されている。従つて従来不可能であつた高純度試料中の微量 Mg の定量に本法が最も適することを示すものである。そこでこのキシリジルブルー法に検討を加えて定量を行つた。

キシリジルブルー試薬は Mg と有色錯塩を作る。これを硼砂溶液で pH 9 にして、アルコール溶液にすると、赤色を呈する。この反応は鋭敏で、安定である。この赤色錯塩は 510m μ と 540m μ に吸収極大を示す。キシリジルブルー試薬のみでは青色を呈し、615m μ に吸収極大がある。尙試薬の 540m μ に於ける吸収も 615m μ の吸収と比例関係を示すが、510m μ の方が吸光度が低く分析に適しているのが用いられる。この研究¹⁴⁾を参考にして著者等は 495m μ を使用して測定した。

キシリジルブルーは Mg に対して選択的な試薬ではない。この際多量の鉄が共存すると妨害となるので、磁気水銀陰極電解法又はメチルイソブチルケトン¹⁵⁾で Fe を分離する方法が採用されている。又この他の金属(例えば Al, Ti, Ca 等)も分離する必要があるが、Al, Ti, Ca の 30 γ /25ml 以下及び As, Mn の 20 γ /25ml 以下等の共存元素は Mg の定量に妨げとならない。石英の場合 Al が存在するので特にこの点に注意した。この Al の量が多いと時間の増加に伴つて吸光度が増加し、正の誤差を生ずる傾向がある。そこで Al を苛性ソーダで処理して除去し、この目的を達した。Mg の標準溶液についても苛性ソーダで同様の処理を行つた。

Mg の分析操作は次の通りである。試料分解後、硫酸を用いた場合には完全に蒸発乾固して硫酸根を揮散除去する。次に塩類を温水に溶解し Mg として 15 γ 程度迄含む様に分液し、微酸性の液に 6N 苛性ソーダを加え、少し温めて Mg(OH)₂ の白色沈澱を作り、Al の除去のため濾過し、希苛性ソーダで洗滌、この沈澱を少量の塩酸 (1+1) に溶解し、25ml メスフラスコにとる。フェノールフタレンを指示薬として、1N 苛性ソーダで中和する。これに 0.1N 塩酸を加え、微酸性にし、シアン化カリウム溶液 (10%) 1~2 滴を加え、次にキシリジルブルーアルコール溶液 (0.03%) 10ml 及び硼酸緩衝液 (0.08 M) 1ml を加え、20 分間放置後、同様に処理したブランクを対照にして波長 495m μ の吸光度で測定した。

Ca は炎光光度法によつて定量した。

5. 分 析 結 果

第 1 図に示した様に、A~G の 7 個を更に細かく切断し、この各々について Al と Fe

第1表 水晶中の微量成分の分析値

No.		Fe	Al	Mg	Ca
		%	%	%	%
A	1	0.0010	0.0041	0.0005	0.0005
B	1	0.0005	0.0046	0.0008	0.0005
	2	0.0008	0.0042	0.0002	0.0004
	3	0.0015	0.0055	0.0005	0.0003
	4	0.0020	0.0062	0.0005	0.0003
C	1	0.0004	0.0030	0.0002	0.0003
	2	0.0004	0.0046	0.0004	0.0004
	3	0.0010	0.0077	0.0003	0.0003
	4	0.0017	0.0083	0.0004	0.0004
	5	0.0006	0.0054	0.0008	0.0003
	6	0.0007	0.0045	0.0002	0.0003
	7	0.0012	0.0132	0.0005	0.0005
	8	0.0006	0.0064	0.0001	0.0004
D	1	0.0013	0.0054	0.0007	0.0003
	2	0.0014	0.0120	0.0007	0.0003
	3	0.0018	0.0164	0.0004	0.0003
	4 a	0.0013	0.0108	0.0004	0.0003
	4 b	0.0038	0.0227	0.0007	0.0007
	5	0.0025	0.0068	0.0011	0.0004
E	6	0.0018	0.0195	0.0005	0.0004
	1	0.0005	0.0071	0.0003	0.0005
	2	0.0015	0.0165	0.0008	0.0004
	3	0.0022	0.0184	0.0003	0.0004
	4	0.0017	0.0106	0.0004	0.0004
	5	0.0022	0.0195	0.0004	0.0004
F	6	0.0018	0.0181	0.0004	0.0005
	1	0.0008	0.0096	0.0003	0.0006
	2	0.0016	0.0176	0.0005	0.0006
	3	0.0032	0.0238	0.0007	0.0003
	4	0.0022	0.0215	0.0010	0.0003
	5	0.0018	0.0214	0.0005	0.0003
G	6	0.0017	0.0185	0.0004	0.0003
	1	0.0013	0.0178	0.0004	0.0003
	2	0.0023	0.0185	0.0004	0.0003
	3	0.0038	0.0238	0.0005	0.0003
	4	0.0029	0.0186	0.0005	0.0003
G	5	0.0018	0.0199	0.0004	0.0003

を定量した。この分析法結果は第1表の如くである。

A. Alは0.0041%で結晶全体を通じて最も少なく、又Fe0.0010%は結晶全体の平均値以下である。

B. B 1, 2, 3, 4は何れも無色透明で、簡単なドーフィネ双晶が発達している。B 1, 2, 3, 4の順にAl, Fe共に増加しているが、著しい差は認められない。

C. A, Bと異なり、包裹物を含まない透明な部分と、包裹物を含む半透明部分とで結果に違いが見られる。第1図C及び第2図C'にみられる様に、雲状包裹物が下方より波状に突入している。C 1, 2は完全に透明であるが、3以下には透明部分と半透明部分が混っている。この割合は3(透明6:半透明4), 4(透明6:半透明4), 5(透明9:半透明1), 6(透明9:半透明1), 7(透明1:半透明9), 8(透明8:半透明2), これらの中比較的包裹物の多い7では、AlはFeと共に増加する。これを半透明部分が少々入っているC 5と比較すると0.0054→0.0132% Al, 0.0006→0.0012% Feと変化し、C中で最高を示している。

逆にC 1では一部にブラジル双晶が発達し、0.0004% Fe, 0.0030% AlとAl, Fe共にA, Bに比し

て少なく、C 2と略々同量でこれらはC中で最も少い値である。

D. D 1, 4 a, 5は何れも殆んど透明、2では透明、半透明の比が半々、その他の部分は全く半透明部分よりなる。特にD 4bと6では包裹物が多い。ブラジル双晶の良く発達しているD 1はC 1より0.0004→0.0013% Fe, 0.0030→0.0054% Alと多くなっている。次に4a, 5はやゝ多く6では0.0018% Fe, 0.0195% Al, 4bでは0.0038% Fe, 0.0227% Alと増加している。Dの中心部より稍々左寄りの位置即ち前記C 7の下部附近にAl, Feの多い部分がみられる。Mg, Caには著しい変化はないが、いくらか他よりも多い。尙DのFe, Alの平均値はCに比して0.0008→0.00118% Fe, 0.0066→

0.0134% Al と増加している。Mg, Ca の量は殆んど差がみられない。

E. 1は透明であるが, 2は(透明2:半透明8), 4は(透明5:半透明5), 3は全部半透明, 5及び6は完全に半透明である。前記Dと同様に1にはブラジル双晶が顕著に発達し, その影響は2及び4に若干及んでいる。0.0005% FeはDより少なく, Alは0.0054→0.0071%と増加しているが, E中では他の半透明部分に比してFe, Al共に最少である。次にドーフィネ双晶中にブラジル双晶の一部をのぞかせている4は2程ではないが, 1よりAlが多い。他の部分では半透明度に関連して, 2, 6, 3, 5と漸次Fe, Alが増加している。5は0.0022% Fe, 0.0195% AlでE体中の最高を示している。この部分もDと同じくEの六角板状体の中心部より稍々左方に位置している。Eの平均値0.0017% FeはDと殆んど同様であるが, 下方即ちD→Eに向うにつれてAlは0.0134→0.0166%と増加している。0.0004% Mg, 0.0004% Caは殆んど増減なく, その差は僅少である。

F. 1は本体中唯一の透明な部分で, 他の2, 3, 4, 6は何れも包裹物を含む半透明部分よりなっている。FはE程ではないが, ブラジル双晶が発達し, 1が特に顕著で, 0.0008% Fe, 0.0096% Alと前記E1に比して高いが, F体中では他の部分よりも著るしく少ない。こゝでも半透明部分は2, 6, 5, 4, 3と漸次F体の左方に集まるに従つて, 即ちF1のブラジル双晶体より遠ざかるにつれて, Alと共にFeが増加し, F3に至つては0.0032% Fe, 0.0238% Alと最高を示し, 前記Eより更に左方の位置にFe, Alの多い部分が漸移している。Mgは本体の平均値よりやや多いが, Caと共にその差は僅少である。F体中のFeの平均値はE→F(0.0017→0.0019%)と殆んど増減がないが, Alでは0.0166→0.0187%とやや増加している。Mg, Caは殆んど同じである。

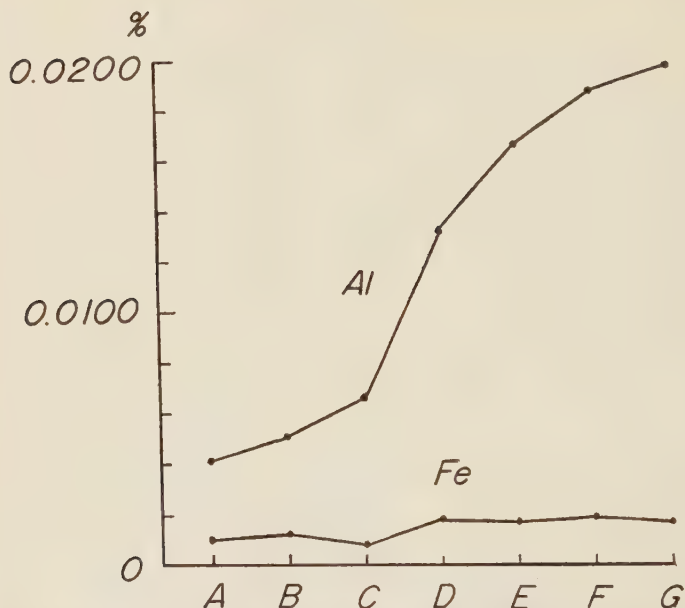
G. C→F体の一部の透明部分に発達したブラジル双晶はこゝに至つて消滅し, 殆んど全部が包裹物を含む半透明体よりなり, ドーフィネ双晶が発達している。しかし尙F1のブラジル双晶の影響を残し, 0.0013% Fe, 0.0178% AlとG体中で最も少ない値を示している。こゝでもG2, 5, 4, 3と左方に進むにつれてAlはFeと共に漸次増加し, G3を結晶尖端部のAと比較すると, 0.0010→0.0038% Fe, 0.0041→0.0238% Alと増加している。Mg及びCaはFe, Al程の差を示さない。G体のAlの平均値はC→E→G(0.0066→0.0166→0.0197%)と増加し, 一方Feの平均値は体A, B, C間に若干の変化がみられるが, D, E, F, G間では近似している。

6. 結 言

苗木産水晶の尖端部より基底部についてブラジル双晶の発達状態を調べ, Fe, Al, Mg, Ca等の微量成分を定量, 比較検討した。

各成分の変化は第4図に示す如く, 結晶の尖端部(A)に近づくに従つて, Fe, Alの量はほぼ均等になり, 又その量も少ないが, 結晶内部の半透明な部分即ち雲状包裹物の存在するところではAlが変化している。即ち包裹物が少しく混入してくるCでは, A, BよりFe, Alがやや増し, ドーフィネ双晶の細かい複雑な部分ではAl量がこの2倍以上にも増加している。更にD→Gと下方に向うにつれて漸次その量を増し, Alは尖端部の約5倍にも達する。これはドーフィネ双晶の複雑且つ細分化することと関係があることを示すものと云える。各切断体中でFe, Alの最も多い部分はE, Dでは中心

第 4 図



水晶切断片の Fe, Al 平均値 (縦軸は重量百分率を, 又横軸は切断片を表す)

より少々左方に位しているが, F, G では最も左側に集まっている。何れの場合にも包裹物の多い部分を遠ざかるに従つて Fe, Al は減少している。この様に Fe, Al の多い部分と包裹物との間に密接な関係があるのは興味深いことである。

引用文献

- 1) 斎藤忠夫, 太田垣享, 北海道地質要報, **23**, 23~26, 1953.
- 2) Tatekawa, M., Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, (B), **21**, 183~192, 1954.
- 3) Cohen, A. J. and Summer, G. G., Am. Min., **43**, 58~68, 1958.
- 4) 神津倣祐, 大森啓一, 岩鉱誌, **18**, 138~154, 1937.
- 5) Sandell, E. B., Third Ed., 537~542, 1959.
- 6) Strafford, N., and Wyatt, P. F., Analyst, **72**, 54~58, 1947.
- 7) 本島健次, 日化, **76**, 903, 1955.
- 8) 栗屋裕, 三好千八, 本島健次, 分析化学, **6**, 503~506, 1957.
- 9) Mann, C. K. and Yoe, J. H., Anal. Chem., **28**, 202~205, 1956.
- 10) Taras, M., Anal. Chem., **20**, 1156~1161, 1948.
- 11) Hunter, J. G., Analyst, **75**, 91~99, 1950.
- 12) 池上卓穂, 神森大彦, 実松考行, 分析化学, **7**, 641~644, 1958.
- 13) 佐藤清, 高内啓一, 分析化学, **8**, 190~196, 1959.
- 14) 緒方英吉, 広井功, 分析化学, **7**, 483~487, 1958.
- 15) 後藤秀弘, 細谷穂, 学振, 19委 5207, 5209.

水晶の錐面に見られる成長丘

Growth hillocks developed on pyramids of quartz crystal

秋 月 瑞 彦 (Mizuhiko Akizuki)*

1. 緒 言

水晶の錐面に見られる成長丘の形とその進化については既に G. Kalb¹⁾ の研究がある。筆者は産地を異にする種々の水晶について、錐面上に発達する成長丘を顕微鏡下で観察し、若干の考察を試みたのでここにこの結果を報告する。本研究に終始御懇篤な御指導を賜わり、又実験試料の一部を与えられた大森啓一教授に深謝の意を表する。

2. 実 験 試 料

実験に用いた水晶は岐阜県苗木産ベグマタイトの水晶、岩手県氷上山玉鉾山産ベグマタイトの水晶、茨城県高取鉾山産気成鉾床の水晶、岩手県和賀仙人鉾山産熱水性鉾床の水晶及び和歌山県見老津海岸の砂岩中の石英脈の水晶である。この中苗木産の黒水晶を除くと、他は何れも無色透明である。これらの水晶の錐面 r 及び z 面を反射顕微鏡下に観察し、その上に発達する成長丘を顕微鏡写真に撮影した。

3. 成 長 丘 の 形

苗木産水晶 左水晶の r 面上には第1図 A ($\times 200$) に示した様な成長丘が見られる。右水晶の場合には同図 B ($\times 200$) の如くである。時には同図 C ($\times 65$), D ($\times 65$), E ($\times 200$) の様な重なった成長丘の発達することもある。この内 C 図に上下方向の平行線で見われているのは成長層であつて、これと同様の層は他の場合にも見られる。

z 面上に現われる成長丘は第1図 F ($\times 200$) 及び第2図 A ($\times 200$), B ($\times 200$) である。この中 F 図に見られる像は平行に発達するもの、次の A 図の像は異層上に重なつて発達するものであり、特に A 及び B 図には双晶の接合面が像を切つて斜に走っている。

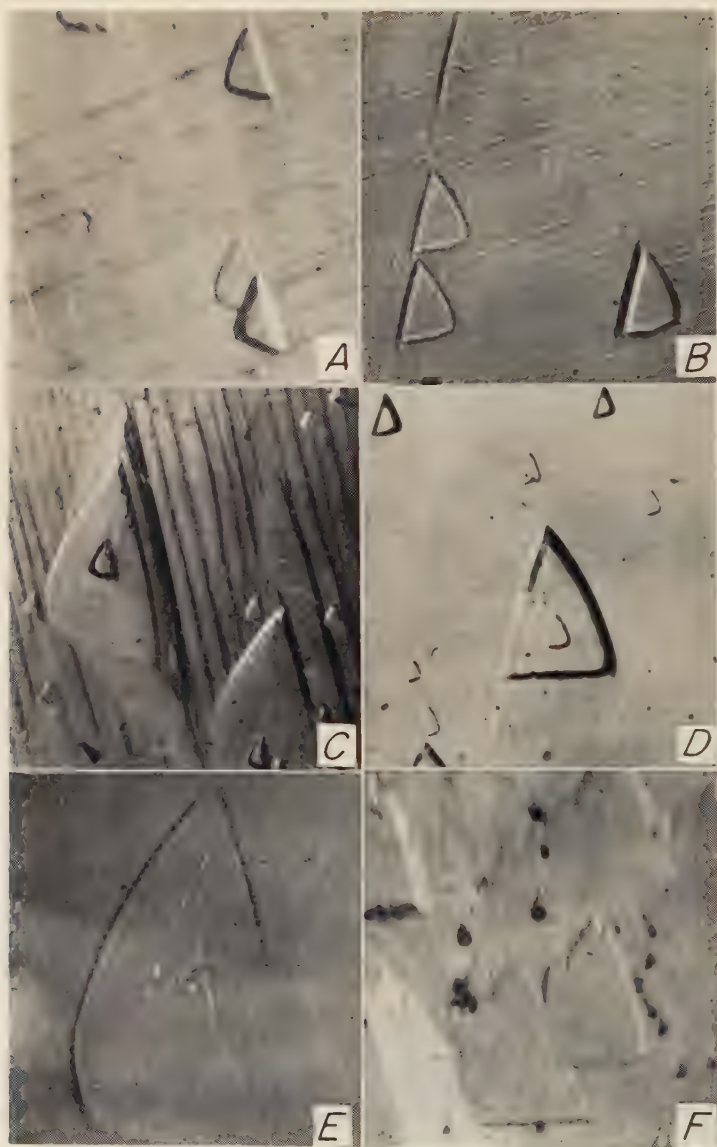
氷上山玉鉾山産 左水晶の r 面上の成長丘は第2図 C ($\times 65$), z 面上の成長丘は同 D ($\times 65$) 及び E ($\times 65$) の如くである。又 r 面の横に小さく z 面が出ている場合の像を同 F ($\times 40$) に示す。

以上に述べた成長丘の種々の形を左水晶と右水晶別に図示すると、第4図の如くなる。この図で L は左水晶を、R は右水晶を示し、m, x, s, はそれぞれこの面の現われているものを示す。例えば、第1図 A の成長丘は Lmx, B は Rmxs, C は Lxs, D は Rxs の上に Rms, さらにその上に小さな Rmxs が重なつたものである。又 E は Lxs の累層である。

これらの成長丘に対して時に成長凹の発達する場合がある。この関係を第5図に示す。

* 東北大学理学部岩石鉾物鉾床学教室

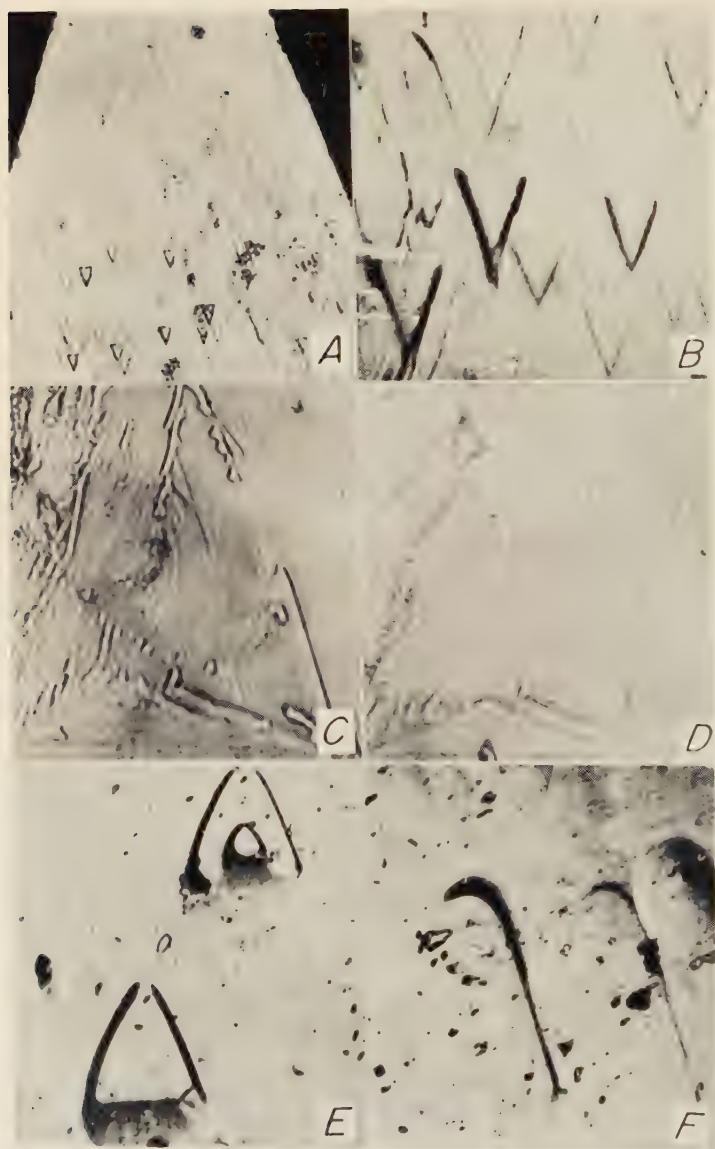
第 1 図













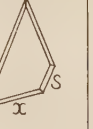
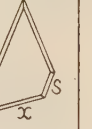
第 2 圖



第 3 図

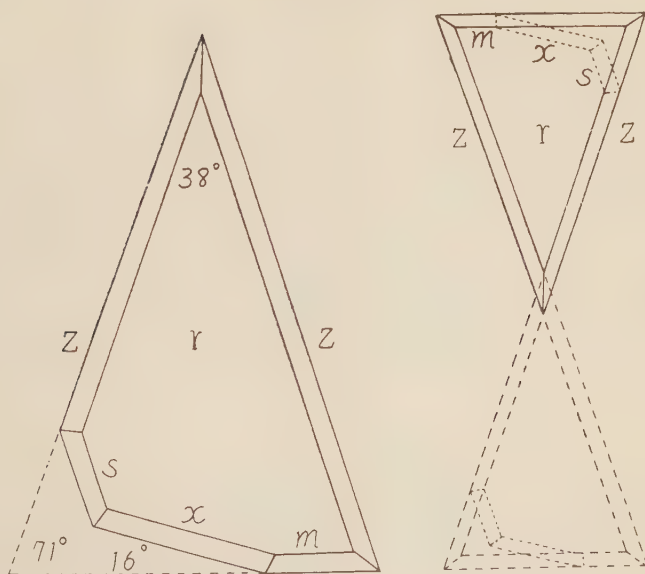


第 4 図

					
Lm	Lmx	Lx	Lms	Lxs	$Lmxs$
					
Rm	Rmx	Rx	Rms	Rxs	$Rmxs$

r 面上の成長丘の種々の形を示す (上は左水晶, 下は右水晶)。

第 5 図



成長丘 (左) と成長凹 (右) の関係を示す。

例えば、高取鉱山産の錐面に見られる成長凹は第3図 A($\times 40$) 及び B($\times 300$) の如くである。次に和賀仙人鉱山産水晶の像を見ると、第3図 C($\times 65$) 及び D($\times 65$) の如くで、成長丘の稜の部分がさらに高くなっている。

見老津産水晶では第3図 E($\times 65$) 及び F($\times 65$) の様な上部が丸味を帯びた成長丘が見られる。

4. 成長環境

上述の種々の成長丘の形を成長環境と関係づけると次の様になる。

- (i) ベグマタイト産水晶には r , z の外に m , x 及び s 面を伴う成長丘が現われる。
- (ii) 気成鉱脈産水晶には成長凹が現われる。
- (iii) 熱水性鉱脈産水晶の成長丘は簡単な形で、2つの z 面及び m 面より成る成長丘の中にこれら3つの面の間の稜が現われる。
- (iv) 浅熱水性鉱脈に産する水晶の成長丘の端は丸味を帯びている。

引用文献

- 1) Kalb, G., Beiträge zur Kristallmorphologie des Quarzes, Zeit. Krist., **86**, 439~465, 1933; **990**, 163~185, 1935.

ペンヴィス鉱の加熱変化*

Thermal transformation of penwithite

伊 藤 建 三 ** (Kenzō Itō)

Abstract : Thermal transformation of penwithite in air has been studied minutely in the temperature range up to 1200°C, using the differential thermal, thermogravimetric, chemical, and X-ray analyses.

A correlation of thermal and chemical data with phase determinations shows that the chemical reactions caused thermally are dehydration, oxidation of a part of Mn^{2+} to Mn^{4+} , and reduction of Mn^{4+} formed at the former stage to Mn^{2+} , in order of increasing temperature, and penwithite transforms, in general, into braunite at the low-temperature oxidation stage and into rhodonite at the high-temperature reduction stage.

The braunite formed at the low-temperature oxidation stage contains a greater amount of SiO_2 in its structure than naturally occurring braunite.

At the high-temperature reduction stage, Fe^{3+} , if it is present remarkably, combines with manganese oxides and forms jacobsite, and then excess SiO_2 is released as silica minerals.

1. 緒 言

ペンヴィス鉱は天然に比較的広い分布を示し、各地のマンガン鉱床から産出する¹⁾。夫にも拘らず、本鉱物が非晶質のためか、鉱物学的な検討はこれ迄あまりなされていないようであり、また熱的性質に就ては全く知られていない。そこで、本鉱物に関する鉱物学的資料を提出し、かつ冶金学的問題の基礎資料とする為含水珪酸マンガン鉱物の熱的研究の一環として、数個のペンヴィス鉱試料に就て空気中での加熱変化を詳細に検討したのでその概要を報告する。尙、本鉱物の加熱変化は先に報告した²⁾ ベメント石の場合と類似する点が多い。本文中では特に指摘しないが併せて参照されたい。

実験に用いた試料のうち野田玉川鉱山産 I と、日野沢鉱山産のものは、東北大学南部助教授より恵与されたものである。明記して深謝の意をあらわす。尙、他の試料は筆者の研究室に標本として保存されていたものである。

2. 実 験 試 料

実験に供した試料は、岩手県九戸郡野田村野田玉川鉱山産 -I、同 -II、岩手県九戸郡山形村日野沢鉱山産、および岐阜県美濃加茂市ベッコウ鉱山産の4試料である(以下産地

* 日本岩石鉱物鉱床学会昭和34年度総会(1959・11・7)および日本鉱物学会昭和35年度連合(1960・10・19)講演会にて発表

** 富士製鉄株式会社釜石製鉄所研究所

名で呼ぶ)。

これらのうち野田玉川 -II 試料は黒色無光沢のものであるが、他の3試料はいずれも褐色で真珠光沢を有し、貝殻状の断口を示すもので、普通に云われているこの鉱物の外觀¹⁾によく一致する。

実験にあたっては、これらの鉱物を 0.5~1mm に粉碎整粒して拡大鏡下に選別したものを -180mesh に粉碎して使用した。

このようにして選別した試料のX線粉末回折を行つたところ、ベッコウ試料に弱い石英と菱マンガン鉱の回折線のみとめた外は、いずれも何等の回折線にあたえず、また鏡下にも殆んど他鉱物の存在をみとめなかつた。またベッコウ試料は脱璃して鏡下に微弱な複屈折を示す繊維状の集合体であるが、他はいずれも殆んど等方均質であつた。

3. 化学分析値

これらの試料の化学分析値を第1表に示す。こゝで、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 は夫々2価、3価、4価を意味し、有効酸素の定量法³⁾と Fyfe⁴⁾ のアセチルアセトン法に準じた Mn の原子価検定法⁵⁾を併用して求めた。又 C、 SiO_2 と f- SiO_2 は夫々化合状態の SiO_2 と遊離の SiO_2 とを示す (分析法、文献 6)。

いずれの資料も MnO 、 SiO_2 および H_2O を主体とするのは当然であるが、その他次のような点が各試料に共通に認められる。すなわち、Mn は主に2価として存在し、これに少量の4価をとともうが、3価は全く含まれない。これに対して Fe はすべて3価として存在し、2価は認められない (分析法、文献 7)。またいずれの試料とも Al_2O_3 や CaO に乏しく、 MgO はこれらに比して、多量に含まれる。

各試料間の成分差で最も重要な意味をもつのは、野田玉川 -II 試料中の Fe_2O_3 である。本試料は他試料に比して MnO が低く逆に多量の Fe_2O_3 を含むがこの Fe_2O_3 が後記する加熱時の鉱物組成の変化に大きい影響をおよぼす。

尚、本鉱物の化学組成や水の挙動に就ては論ずべき点も多いが、こゝでは省略した。

第1表 ベンザイス鉱の化学分析 (wt %)

	野田玉川- I	野田玉川- II	日 野 沢	ベ ッ コ ウ
MnO	37.86	27.44	35.85	34.67
Mn_2O_3	tr	tr	tr	tr
MnO_2	2.97	2.27	3.97	tr
c- SiO_2	36.43	37.67	34.84	36.80
f- SiO_2	tr	0.03	tr	7.08
Al_2O_3	0.18	0.35	0.32	0.04
Fe_2O_3	0.95	7.60	0.62	0.54
FeO	tr	tr	tr	tr
MgO	1.41	2.78	2.29	3.62
CaO	0.42	0.59	0.53	0.35
CO_2	0.41	1.24	0.48	2.48
$\text{H}_2\text{O}(+)$	7.96	6.42	9.36	7.44
$\text{H}_2\text{O}(-)$	11.30	12.88	10.92	6.29
Total	99.89	99.27	99.18	99.93

4. 示差熱曲線

約1gの試料を用い毎分10℃の温度上昇率で行った示差熱分析の結果を第1図に示す。

試料によつて多少の差異はみられるが、いずれの試料も150℃附近と1,100℃附近の2つの吸熱ピークと500~1,000℃にわたる台地状の発熱ピークによつて特徴づけられる。また吸着水と結合水の区別が困難である。

これらの諸熱反応は後記する諸実験から次のように考えられる。即ち、

(1) 150℃附近の吸熱ピークは水分の脱出による。

(2) 500~1,000℃にわたる発熱ピークは Mn^{2+} の Mn^{4+} への酸化による。

(3) 1,100℃附近の吸熱ピークは Mn^{4+} の Mn^{2+} への還元による。

(4) 700℃位までの温度範囲は、脱水による吸熱とMnの酸化による発熱の2つの効果が影響し合っている。このため(1)の脱水ピークと(2)の酸化ピークとの中間に見掛上変化の少い部分が生ずる。

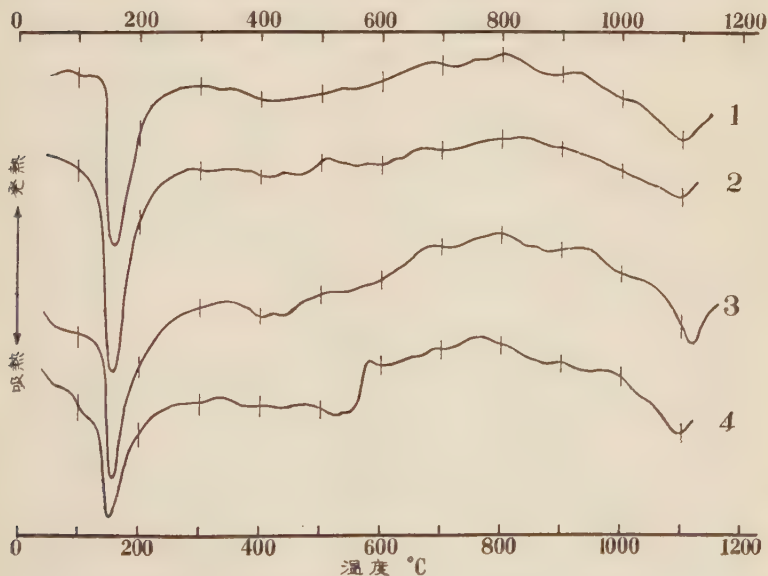
ベッコウ試料の曲線で、550℃附近の発熱ピークの立上りがベメント石²⁾⁸⁾のそれにやゝ類似する。これは既に記したように本試料がやゝ結晶化している為と考えられる。

なお、これらの曲線の様子から、この種含水珪酸マンガン鉱物の示差熱分析にあたつては、少くとも1,100℃、出来ればそれ以上の温度まで実験を行う必要がみつめられる。

5. 加熱減量曲線

野田玉川-I, 同-II, およびベッコウの3試料の加熱減量曲線を第2図に示す。たゞ

第1図 ベンヴィス鉱の示差熱分析曲線



1: 野田玉川 -I, 2: 野田玉川 -II, 3: 日野沢, 4: ベッコウ

し図には 100°C 以下の部分は製図の都合で省略した。

試料によつて多少の差異はあるが、いずれも 200°C 附近まで急速に、以後やゝゆるやかに 500~600°C まで減少を示し、その後 900~1,000°C まではほとんど変化をみせず 1,000°C 以後再び急激な減量を示す、これらの変化は、前記示差熱曲線とよく対応する。即ち、低温および高温での急激な減量は、150°C 附近と 1,100°C 附近の 2 つの吸熱ピークに、600~900°C の変化の少ない部分は台地状の発熱ピークに夫々対応する。また示差熱曲線と同様、吸着水と結合水の区別が困難であつた。

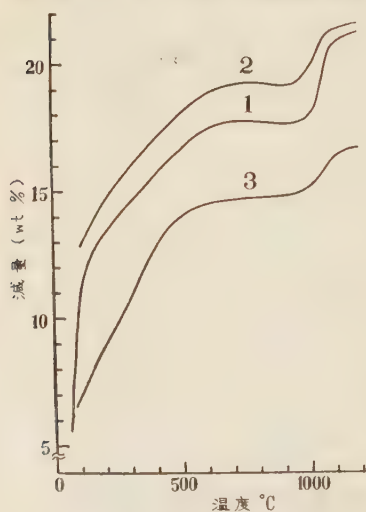
各試料の 1,200°C での減量が化学分析値にみられる揮発性成分量には一致することと、後記する加熱試料の有効酸素量の変化とに照らして、700°C までの減量部は主として水分の脱出による減量と、 Mn^{2+} の Mn^{4+} への酸化（酸素の附加）による増量との重なつた結果であり、また 1,000°C 以後の減量は Mn^{4+} の Mn^{2+} への還元（酸素の脱出）によるものであることが明らかとなる。その関係を第 3 図に模式的に示す。

このような関係は質量の増減のかわりに熱の出入を考慮することによつて示差熱曲線についても全く同様に得られる。このことから、本鉱物は 700°C 位までにはほぼ脱水し終ることが知られる。

6. 加熱による鉱物相の変化

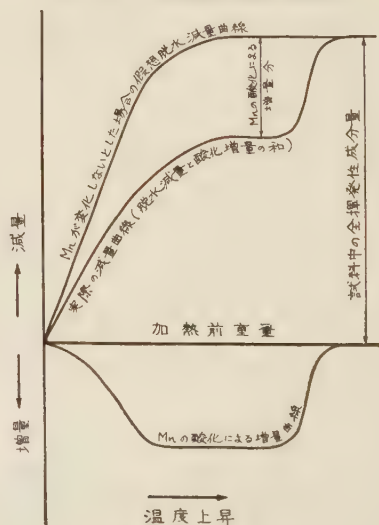
示差熱曲線 加熱減量曲線の上にあられる諸変化を確かめ、かつそれにともなう鉱物相の変化を調べるため、本鉱物の代表的組成を示すと考えられる 野田玉川-I 試料とこれに対し MnO が低く Fe_2O_3 の高い野田玉川-II 試料を中心として、各試料を下記

第 2 図 ペンヴィス鉱の加熱減量曲線



1: 野田玉川-I 2: 野田玉川-II
3: ベツコウ

第 3 図 加熱減量曲線の模式図



の温度に9時間保持した後空气中に急冷したものについて、色、有効酸素量およびX線粉末回折線を検討した。なお、試料容器は白金ルツボ、加熱炉は空気流通のよい堅型白金電気炉を用いた。また、加熱試料の急冷には小型送風器を利用した。

加熱温度； 野田玉川 -I；200, 400, 600, 800, 900, 1000, 1100, 1200°C

野田玉川 -II；600, 800, 900, 1000, 1100, 1200°C

日野沢, ベッコウ；900, 1200°C

a. 色の变化 加熱による粉末試料の色の变化を第2表に示す。

いずれの試料も900~1000°Cまでは暗色化し1100°C以上で脱色する。また野田玉川 -II 試料は他のものに比してやゝ異つた色の变化をみせる。これらの色の变化は後記する有効酸素量や鉱物組成の変化によく対応する。なお、野田玉川 -II 試料の1,000°C以上の加熱試料には、磁石に吸引される部分が含まれる。

b. 有効酸素量の変化 加熱試料の有効酸素分析値を第3表に、また、このうち野田玉川 -I, 同 -II 試料の変化を第4図に夫々示す。

たゞし日野沢試料は加熱試料が少量で分析を行うことが出来なかつた。なお、第4図の右の縦軸は有効酸素量を MnO_2 量で示したものである。

これらの加熱試料について Mn の原子価を調べたところ、すべての試料に3価を認めることが出来ず、これらの有効酸素がすべて4価の Mn に由来することがわかつた。

いずれの試料も800~900°Cまでは加熱前に比して、いちじるしく有効酸素量を増し、それ以上の温度で再び減少する。すなわち、本鉱物中の Mn^{2+} は加熱によつて一部が Mn^{4+} に酸化し、或温度以上で再び Mn^{2+} に還元され、低温での酸化期と高温での還元期が認められる。この変化にともなう熱の出入や重量の増減が示差熱曲線や加熱減量曲線に及ぼす影響に就ては前に記した通りである。

さて、第4図に示した野田玉川 -I, 同 -II 両試料の変化を比較するに次のような差異が認められる。即ち、

(1) 低温酸化期には野田玉川 -I 試料の方が酸素量が高い。

(2) これとは逆に高温還元期には、野田玉川 -II 試料の方が高い。

(3) 低温酸化期から高温還元期への移行温度に多少の差があり、野田玉川 -I 試料の方が低温で還元期に入る。

これらの差異は当然のことながら原試料の化学組成 (MnO と Fe_2O_3) によるもので、後記する鉱物相の変化にもよく反映され、この種正酸マンガ ン 鉱物の熱変化は共存する

第2表 加熱による色の变化

温度 °C	野田玉川 -I	野田玉川 -II	日 野 沢	ベッコウ
加 熱 前	褐 色	黒 褐 色	褐 色	淡 褐 色
200	黒 褐 色	—	—	—
400	—	—	—	—
600	暗黒褐色	暗黒褐色	—	—
800	—	—	—	—
900	黒 褐 色	—	黒 褐 色	黒 褐 色
1,000	灰 褐 色	—	—	—
1,100	淡灰褐色	鉄 黒 色	—	—
1,200	—	灰黒褐色	淡灰褐色	淡灰褐色

Fe_2O_3 により大きな影響を受けることが知られる。

なお、野田玉川 -II 試料について、加熱試料の Fe の原子価をしらべたところ、いずれの試料にも 2 価はほとんど見出せず、すべて 3 価として存在することがわかった。

c. 鉱物相の変化 加熱試料の X 線粉末回折線* から得た鉱物組成を第 4 表に示す。

野田玉川 -I 試料は 600°C で 2.7\AA 附近に回折線が現れ始め、 $800\sim 900^\circ\text{C}$ ではこれが明確となり他の回折線とも併せてブラウン鉱に一致する。周知の如くブラウン鉱とピクスビ鉱の回折線はよく似ており判別に注意を要するが、 2.15\AA の回折線の存在によりブラウン鉱を確認出来る。 $1,000^\circ\text{C}$ では新たにバラ輝石の回折線が明瞭に現れ始め、 $1,100^\circ\text{C}$ 、 $1,200^\circ\text{C}$ ではブラウン鉱の回折線は全く消滅してバラ輝石によく一致ようになる。各温度を通じてブラウン鉱とバラ輝石以外の回折線は現れない。

これに対し、 Fe_2O_3 に富む野田玉川 -II 試料は 600°C で回折線が現れ始め、 $800\sim 900^\circ\text{C}$ でブラウン鉱に一致するのは野田玉川 -I 試料と全く同じであるが、 $1,000^\circ\text{C}$ 以上でこれと異なる挙動を示してくる。 $1,000^\circ\text{C}$ では試料中に磁性部が含まれ、バラ輝石と共にヤコブス鉱と石英 (?) が現れる。但し、新たに現れるこれら回折線のブラウン鉱に対する相対的な強度は野田玉川 -I 試料の同温度でのバラ輝石のそれに比しかなり弱い。 $1,100^\circ\text{C}$ ではブラウン鉱は全く消滅しヤコブス鉱、バラ輝石、クリストバル石となり、 $1,200^\circ\text{C}$ ではクリストバル石に代り鱗珪石が現れる他は $1,100^\circ\text{C}$ と全く同様である。

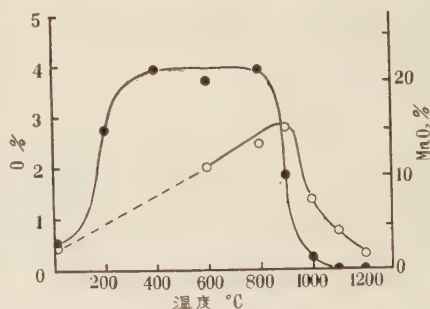
以上の鉱物相の変化と前記した有効酸素量の変化を比較して、本鉱物は加熱によつて一般に、低温酸化期にはブラウン鉱に、高温還元期にはバラ輝石に変化すると云える。

野田玉川 -I、同 -II 両試料とも $800\sim 900^\circ\text{C}$ ではブラウン鉱の回折線のみを与えることは前記の通りであるが、これらの試料を鏡下に検討しても透明部分は殆んど認められなかった。このことは、これらの加熱試料中には遊離の珪酸鉱物、例えば石英やシリカガラス等は含まれないか、含まれても少量で原試料の化学分析値と照して、ペンヴィス鉱

第 3 表 加熱試料の有効酸素分析値 (wt%)

温度 $^\circ\text{C}$	野田玉川 - I	野田玉川 II	ベッコウ
加熱前	0.55	0.42	tr
200	2.74	—	—
400	3.96	—	—
600	3.71	2.03	—
800	3.93	2.47	—
900	1.84	2.78	2.08
1,000	0.25	1.39	—
1,100	tr	0.75	—
1,200	tr	0.30	tr

第 4 図 加熱による有効酸素量の変化



● : 野田玉川 -I ○ : 野田玉川 -II

* 個々のデータは紙数の都合で省略した。実験条件：ガイガーフレックス, $\text{Fe-K}\alpha$, 40kVp, 8mA, 8-1-4, $1^\circ-1^\circ-0.4\text{mm}$, $2^\circ/\text{min}$

第4表 加熱による鉱物相の変化 (X線分析)

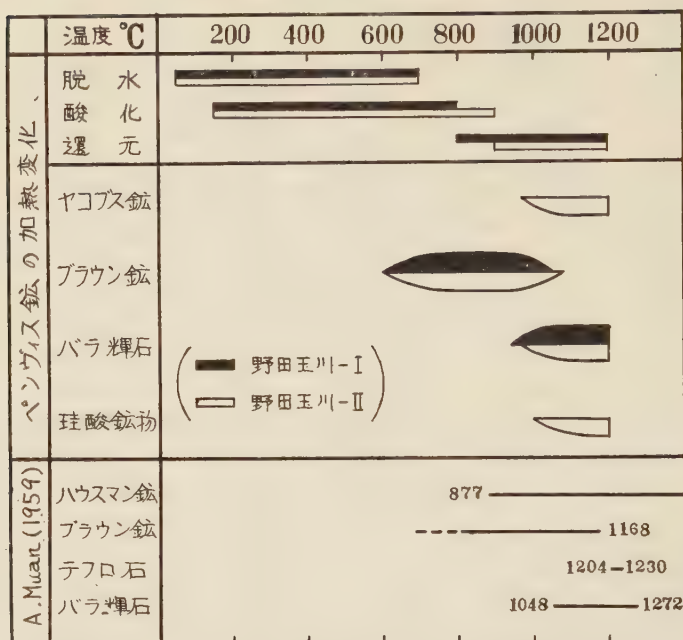
温度 °C	野田玉川 - I	野田玉川 - II	日 野 沢	ベッコウ
加熱前	回折線なし	回折線なし	回折線なし	石 英 菱マンガン鉱
200	〃	〃	〃	〃
400	〃	〃	〃	〃
600	2.7 Å 附近に 微弱で極度に 拡散した回折 線	2.7 Å 附近に 微弱で極度に 拡散した回折 線	〃	〃
800	ブラウン鉱	ブラウン鉱	〃	〃
900	ブラウン鉱	ブラウン鉱	ブラウン鉱	{ ブラウン鉱 石 英
1,000	{ ブラウン鉱 バラ輝石	{ ブラウン鉱 ヤコブス鉱 (弱) バラ輝石 (弱) 石 英 ?	〃	〃
1,100	バラ輝石	{ ヤコブス鉱 バラ輝石 クリストバル石	〃	〃
1,200	バラ輝石	{ ヤコブス鉱 バラ輝石 鱗珪石	バラ輝石	{ バラ輝石 クリストバ ル石

の加熱により生成されるブラウン鉱には天然産の同鉱物に比して著るしく多量の SiO_2 が含まれることを示す。このことは、前記した如くこれらの加熱試料中に Mn^{3+} が全く認められぬこと、併せて、このようにして生成されるブラウン鉱の組成が $\text{Muan}^9)$ も記したように $\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{4+}, \text{Si}^{4+})\text{O}_4$ であることを示すものであろう。これはまた天然産ブラウン鉱中の Mn は Mn^{3+} としてよりは寧ろ Mn^{2+} と Mn^{4+} として存在し、この鉱物に対する化学式は $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ の代りに、 $3\text{MnMnO}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ と書かれるべきことを暗示した Krishnan 等¹⁰⁾ の推論ともよく一致する。尙、天然産の 2・3 のブラウン鉱に就て Mn の原子価を調べたところ 3 価を含むものと、含まぬものとが認められ、この問題は更に多数の試料についての詳細な検討を必要とすると考えられる。

次に原試料の化学組成による差異を検討するに、前述の如く、共存する Fe_2O_3 が最も大きな影響を及ぼす。多量の Fe_2O_3 を含む試料では低温酸化期から高温還元期への移行温度が Fe_2O_3 に乏しい試料に比してやゝ高くなることは前記の通りだが、これは 1,000°C で出現するバラ輝石量が Fe_2O_3 に乏しい試料の同条件下に比して低くなることに反映される。換言すれば Fe_2O_3 はブラウン鉱をやゝ安定化し、分解を遅らせると云えよう。

この場合ブラウン鉱中への Fe^{3+} の入り方は、前記した $\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{4+}, \text{Si}^{4+})\text{O}_3$ 構造中での $2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + (\text{Mn}^{4+}, \text{Si}^{4+})$ の置換としてよく説明できよう。また高温還元期では Fe_2O_3 はバラ輝石の構造中に入り得ず、酸化マンガンの一部を伴つてヤコブス鉱を生成し、このため SiO_2 の一部が過剰となつてクリストバル石や鱗珪石として遊離する。この場合生成するヤコブス鉱には、前記有効酸素の分析値にてらして Mn^{2+} 以外に Mn^{4+} が含まれることが知られる。これまでに記した諸実験の結果を総合して第5図に示す。ただし図の下半は $\text{Muan}^{11)}$ が純粋な酸化マンガんとシリカから出発して求めた空気中での相平衡関係から、各相の安定域を温度に対して目盛つたものである。

第 5 図 ペンヴィス鉱の加熱変化



今回の実験の結果では、いずれの試料の場合も Muir の結果に比して、バラ輝石の出現温度がやや低い。これはおそらく MgO や CaO の存在によるものと考えられる。

酸化マンガン—シリカ系の相変化におよぼす MgO や CaO の影響については、他の実験結果とともに別の機会に論ずる。

7. 総 括

ペンヴィス鉱の空気中での加熱変化を詳細に検討して次の結果を得た。

(1) ペンヴィス鉱の加熱によつてひきおこされる化学変化は、a) 脱水 (減量, 吸熱), b) 一部の Mn^{2+} の Mn^{4+} への酸化 (増量, 発熱), および c) Mn^{4+} の Mn^{2+} への還元 (減量, 吸熱) である。

(2) これらの化学変化にともない、a) 低温酸化期を代表してブラウン鉱が、b) 高温還元期を代表してバラ輝石があらわれる。

(3) このようにして生ずるブラウン鉱は、天然産のものに比べて多量の SiO_2 を含む。また、これらの変化を通じて Mn^{3+} はあらわれない。これはブラウン鉱の組成が $Mn^{2+}(Mn^{4+}, Si^{4+})O_2$ であることを示している。

(4) これらの変化に対して Fe^{3+} の存在が大きな影響をおよぼす。すなわち、a) Fe^{3+} は低温酸化期には $2Fe^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + (Mn^{4+}, Si^{4+})$ の置換によつてブラウン鉱の構

造中に入つてこれを安定化し、低温酸化期から高温還元期への移行温度を高める。b) Fe^{3+} はバラス輝石の構造中には入り得ず、高温還元期には Mn^{2+} の一部と Mn^{4+} を伴つてヤコブス鉱として分離し、このため過剰となつた SiO_2 を珪酸鉱物として遊離せしめる。なお、これらの変化を通じ Fe は常に Fe^{3+} として存在し Fe^{2+} は生じない。

(5) Muan の結果に比べ、バラス輝石がやゝ低温からあらわれる。これは MgO や CaO の存在によるものであらう。

本研究にあたり、終始御指導、御鞭撻を賜つた東北大学理学部竹内常彦教授、同選鉱製錬研究所南部松夫助教授に心から感謝の意を表わす。また貴重な試料を恵与された南部松夫助教授に重ねて御礼を申し上げる。なお、本研究の公表を許可された富士製鉄釜石製鉄所所長綾部先氏、同研究所長大貫富蔵氏ならびに化学分析の労をとられた同研究所渡辺四郎氏に厚く御礼申し上げる。

引 用 文 献

- 1) 吉村豊文、日本のマンガン鉱床、1952；北原順一、長野県浜横川鉱山及上伊那鉱山産ベンヴィス鉱、岩鉱、**33**, 74~76, 1949
- 2) 伊藤建三、ベメント石の加熱変化、岩鉱、**45**, 203~218, 1961.
- 3) 渡辺四郎、マンガン鉱石および還元マンガン鉱石中の有効酸素の定量法、金属誌、**24**, 405~409, 1960.
- 4) Fyfe, W. S., State of manganese in manganeseoxide, Nature, **164**, 790 1949；Fyfe, W. S., Determination of trivalent and tetravalent manganese, Anal. Chem., **23**, 174~175, 1951.
- 5) 渡辺四郎、マンガン鉱石および還元マンガン鉱石中の三価および四価の酸化マンガ定量法、金属誌、**24**, 409~413, 1960.
- 6) 渡辺四郎、マンガン鉱石および還元マンガン鉱石中の石英と珪酸塩の分別定量法、金属誌、**24**, 479~482, 1960.
- 7) 渡辺四郎、三価および四価の酸化マンガと共存する酸化第一鉄および酸化第二鉄の定量法、金属誌、**24**, 401~405, 1960.
- 8) 吉村豊文、白水晴雄、広渡文利、熊本市伊鉱山産ベメント石とビロックスマンガン石、鉱物雑、**3**, 457~467, 1958.
- 9) Muan, A., Phase equilibria in the system manganeseoxide SiO_2 in air, Am. J. Sci., **257**, 297~315, 1959.
- 10) Krishnan, K. S., and S. Banerjee, S., Magnetic studies on braunite, $3\text{Mn}_2\text{O}_3\cdot\text{MnSiO}_3$, Zeit. Krist., **101**, 507~511, 1939.

岡山県の三郡変成岩中のパンペリー石

Pumpellyite in Sangun metamorphic rocks of
Okayama Prefecture

関 陽太郎 (Yotaro Seki)**

光 野 千 春 (Chiharu Mitsuno)**

Abstract : Pumpellyites were found in some weakly metamorphosed mafic pyroclastic rocks of the Sangun metamorphic terrain in Okayama Prefecture. These pumpellyites are stably associated with chlorite, sericite, actinolite, calcite, sodic plagioclase and leucoxene.

1. パンペリー石の産状

岡山県下に分布する三郡変成岩の層序・構造及びそれに伴う鉱床については、すでに光野がくわじく報告した¹⁾。

関は、1960年2月、機会があつて岡山県北西部の足立附近の三郡変成岩を観察した。又、関は最近光野より送られた岡山県下各地の三郡変成岩のサンプル十個余を調べた。

その結果足立より採集した緑色変成岩および光野のサンプルのいくつかの中に、パンペ

第1図 三郡変成帯で発見されたパンペリー石の産地 (×印)



白色部は三郡変成岩以外の岩石の分布地域

* 埼玉大学文理学部地学教室

** 岡山大学理学部地学教室

リー石の存在することがわかった。第1図にその産地を示す。

パンベリー石の入っている岩石は、いずれも弱い片理をもつ、草緑色の、玄武岩質の熔岩および凝灰岩の組織をかなりよく残した準片岩である。線構造は、地域によつては明瞭であるが、大抵の場合微弱である。構成鉱物は次の通りである。

足立産： 緑泥石、絹雲母、パンベリー石、石英、曹長石（少量の方解石とクサビ石）

坪井鉱床母岩： 透角閃石、方解石、緑泥石、曹長石、パンベリー石

金谷鉱床母岩： 緑泥石、方解石、曹長石、絹雲母、パンベリー石

方谷駅北東： 透角閃石、緑泥石、絹雲母、曹長石、パンベリー石、単斜輝石の残晶（周辺部は緑泥石、透角閃石に交代されている）

滝の奥： 同 上

2. パンベリー石の鉱物学的性質

本鉱物は肉眼では識別できない。薄片では、無色～淡緑色～淡青緑色の多色性を示し、繊維状または帚状の集合をなす。測定した光学的性質は次の通りである。

足立産 $\beta=1.680$, (+) $2V=42^\circ$; 滝の奥 $\beta=1.676$, (+) $2V=18\sim 23^\circ$

足立および滝の奥よりのサンプルから各々約 0.3 グラム分離した（少量の曹長石を含む）ものについて、X線粉末データをとった所、Coombs, D. C.³⁾ や関⁴⁾ がかつて報告したパンベリー石のそれとよく一致する。 $2\theta=19^\circ$, 30.8° , 59° の明白なピークは、パンベリー石を透角閃石および緑泥石から識別するのに有効である。

3. 考 察

上にのべた僅かのサンプルの観察からは十分な討論はできない。しかし、ここで報告した事実は、堀越⁴⁾ がかつて同じ三郡変成帯に属すると考えられる河山鉱山附近の緑色岩の中に藍閃石が存在することを明らかにしたことと共に、三郡変成帯の構成鉱物上の特徴、または三郡変成作用そのものの特徴の一部を示すものかもしれない。また、岡山県を中心とする三郡変成帯の広範囲にわたる更にくわしい岩石学的・鉱物学的吟味をおこない、パンベリー石を含む変成鉱物または組合せの変化を系統的に追跡することにより、広域変成作用の、きわめて低変成度のいわゆる緑色片岩相またはそれ以下の部分の研究に貢献する所が大きいと信ぜられる。

1960年4月、関は京都府梅迫北方の路傍に露出する時代未詳の古生層（舞鶴層群の一部）のやや片状の輝緑凝灰岩のサンプルを採集、これを検鏡した所、その中に、パンベリー石が緑泥石、方解石、曹長石と相伴つて存在することを確認した。このエクスカッションで、指導して下さった中沢圭二、猪木幸男氏にふかく感謝する。

引 用 文 献

- 1) 光野千春, 中国地方東部の三郡変成帯概報, 地質雑, **65**, 49~65, 1959; 光野千春, 岡山県の結晶片岩系と鉱床, 岡山県地下資源調査報告書 (11), 1~12, 1959.
- 2) Coombs, D. S., The pumpellyite mineral series, Min. Mag., **30**, 113~35, 1953.
- 3) 関陽太郎, 横山重夫, 関東山地東部のパンベリー石とその産状, 岩鉱, **41**, 227~235, 1957.
- 4) 堀越勲, 三郡変成岩中の glaucophane, 地質雑, **64**, 160, 1958.

メキシコ Guerrero 州 Huitzuco 産リビングストーン石と Las Pailas 産黒辰砂について (予報)

Livingstonite from Huitzuco and metacinnabar from
Las Pailas, in Guerrero, Mexico

安達 和 夫 (Kazuo Adachi)*

針 谷 宥 (Yu Hariya)**

1. ま え が き

筆者の1人安達は、1960年メキシコ、Guerrero州の水銀鉱床を調査する機会をえて数種の水銀鉱物を採集することができた。筆者の1人針谷によつて、これらの鉱物の2, 3の性質について検討をすゝめてきた。こゝでは、Huitzuco産のリビングストーン石とLas Pailas産黒辰砂について概要をのべる。

2. メキシコの水銀鉱物

メキシコにおける水銀鉱床には、現在知られている19種類の水銀鉱物のうち、辰砂、自然水銀、黒辰砂、リビングストーン石、グダルカサル石、オノフル石、ティマン石、テーリングア石、モントロイド石、甘汞、エグレストン石、パーセン石など12種類が知られている。主要水銀鉱物の1つであるリビングストーン石は、Guerrero州Huitzuco, Huahuaxtlaおよび、San Luis Potosi州のGuadalcazarおよびNeuzealandなどの鉱床に産するが、とくにHuitzuco鉱床群では類例のない程多量に産出し、主要な鉱石となつている。

また黒辰砂は、Huitzuco, Huahuaxtlaの両鉱床群にみいだされる。これら両鉱物は、古くから多くの研究者によつて種々論議されていたが、鉱物学的に記載されたものは比較的に少ない^{1), 2)}。メキシコ産両鉱物の研究も、Santillan, Manuel, Vaupell, C. W. および Rafael, Perez Siliced, D. Gallagher 等によつて記載・報告されているにすぎない^{3), 4), 5)}。

3. Huitzuco 産リビングストーン石

メキシコの西南、Guerrero州北部のHuitzuco地方には、きわめて多数の水銀鉱床が群生し、メキシコの重要な水銀産地として知られている。Huitzuco鉱床群は、Iguala市の東方約28kmの丘陵地帯にある(第1図)。鉱山附近の地質は、白堊紀の石灰岩を

* 野村鉱業株式会社

** 北海道大学理学部地質学鉱物学教室

主とし、花崗斑岩が小岩脈状に貫入している(第2図)。

鉱床は苦土質石灰岩に発達する断層性破碎帯内に、レンズ状・鞘状または不規則な形態をなして賦存する水銀—アンチモニー—鉱石である。主要鉱石は、アンチモニーの硫化物をふくむ、リビングストン石 (HgSb_4S_7) および粉状の辰砂 (HgS) よりなる。グワダルカサル石 ($\text{HgS}+4\%\text{Zn}$)、ティマン石 (HgSe)、オノフル石 ($\text{Hg}(\text{SSe})$) およびパーセン石等の特殊鉱物が曾つて産出したと云うも現在は認められない。また輝安鉱、黄鉄鉱、自然硫黄、石膏、方解石、石墨のほか、場所によっては螢石などを随伴する。

リビングストン石は一般に長さ7～10cmの柱状結晶で放射状の集合や、細粒の密集体をなして産する(第3図A)。不透明、鉛灰色を呈して、容易に傷がつき、断面は赤味をおびる。劈開は{001}に完全である。

X線粉末回折線は第1表に示すとおりで、Gorman⁶⁾の記載したものとよく一致する。このほか辰砂の回折線がみられる。

リビングストン石と共生する黒色でがさがさの鉱物は、従来現場にて黒い辰砂と呼称されていたが、鉱物学的に検討を要するものである。

4. Las Pailas 産黒辰砂

Guerrero 州中部の Almaloya 地方にあり、Iguala 市の西方約 100km のところにある(第1図)。

鉱床は白堊紀の黒色頁岩と、砂岩中に発達した南北性断層破碎帯に網状および鉱染状に胚胎する。鉱石は主として辰砂であるが、時に自然水銀、黒辰砂、リビングストン石をとまう。黄鉄鉱、白鉄鉱の硫化鉱物はつねに鉱体内に産出し、辰砂、リビングストン石と密接な共生関係をしめす。

黒辰砂は金属光沢をしめし、色は灰黒色で、条痕色は黒色である。一般に非常にやわらかい。辰砂と複雑に共生していることがおおい(第3図B)。

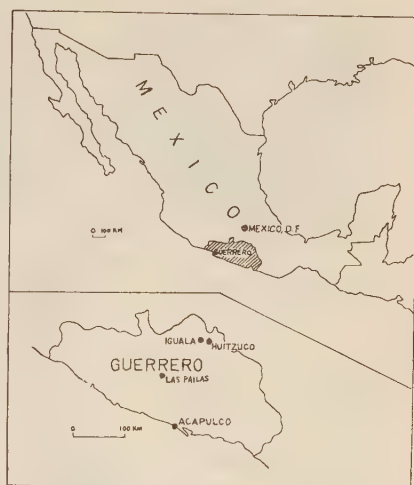
X線粉末回折線は第2表に示すとおりで、矢島によつて記載された Gading Mine, Sarawak⁶⁾のものとよく一致する。

本鉱山については従来黒辰砂産出の記載がないので、新産出である。

5. あ と が き

メキシコに産出する水銀鉱物、リビングストン石と、新しい産出として、Las Pailas

第1図 位置図

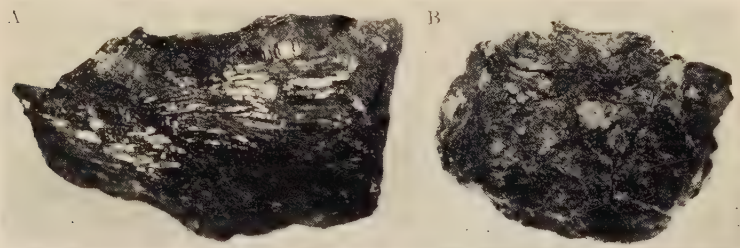


第2図 Huitzucó 鉱床群周辺の地質図



第3図 A : リビングストーン石

B : 黒辰砂



第1表 リビングストーン石のX線粉末回折表

Guerrero 州 Huitzuco		Guerrero (by Gorman)			Cinnabar	
d (Å)	I	d (Å)	I	hkl	d (Å)	I
10.39	19					
5.40	14					
5.18	>100	5.15	40	020		
4.84	9	4.87	10	120		
4.28	4					
3.81	24					
3.75	17	3.74	70	210		
3.50	83	3.48	70	130		
3.34	7				3.34	9
3.27	6	3.28	10	021		
3.21	6				3.16	1
3.00	28	3.00	100	{ 021 211 111		
2.86	16	2.87	10	130	2.85	9
2.59	7	2.67	30	{ 140 220		
2.51	3					
2.45	5	2.49	5	310		
2.43	7	2.42	30	{ 320 211 240 300		
2.27	30	2.27	60	{ 041 330	2.36	0.5
2.13	7					
2.07	21				2.07	3
2.04	6	2.03	20	340, 141		
2.00	4	1.98	20	141	2.02	1
1.89	6	1.88	30	321, 240	1.980	3
1.87	5			012	1.900	0.3
1.84	4	1.84	30	421		
1.81	5				1.765	2
1.74	12	1.73	50	122	1.735	3
1.64	2	1.64	5		1.680	4
1.50	6	1.50	20		1.581	1
1.48	12				1.560	1
1.42	5	1.42	10		1.435	2
1.27	3				1.401	0.5
1.20	3	1.19	5		1.268	1
1.14	4					

第2表 黒辰砂のX線粉末回折線

Las Pailas		Gading mine, Sarawak		
d (Å)	I	d (Å)	I	hkl
3.37	>100	3.401	10	111
2.92	37	2.940	4	200
2.86	8			
2.06	53	2.075	5	220
1.76	36	1.768	4	311
1.68	7	1.692	3	220
1.46	6	1.465	2	400
1.34	13	1.344	2	331
1.30	6	1.309	2	420
1.19	17	1.195	2	422
1.12	7	1.127	1	511

の黒辰砂について共生関係とX線粉末回折の結果を報告した。

この報告をまとめるに当り、終始御指導・御鞭撻をいただいた北海道大学理学部原田準平教授、野村鉱業株式会社矢島澄策常務に感謝の意を表する。

追記 近年松尾鉱山からリビングストン石らしい鉱物が発見されたと云われる。この同定と、鉱物学的性質は近い将来に発表されることと思う。

引用文献

- 1) Yajima, S. Miner. Jour., **3**, 9~18, 1960.
- 2) Niizeki, N. and Buerger, M. J., Zeit. Krist., 109, 1957.
- 3) Santillán, M., Inst. Geol. Mexico, Bol núm 48, 1929.
- 4) Vaupell, C. W., Am. Inst. Min. Met. Eng. Tech., Pub. 842, 1938.
- 5) Rafael, P. S., and Gallagher, D., Inst. Inverst. Recur. Miner. Mexico, Bol num 27.
- 6) Gorman, D. H., Am. Miner., **36**, 481~483, 1951.

鉱物学及び結晶学

8496, 石英—鱗珪石変移 Holmquist, S. B.

鱗珪石が安定相になる条件について再研究を行なった。2% のアルカリ酸化物を加えて石英を加熱すると、 Na_2O の場合 $872^\circ\sim 898^\circ\text{C}$ で直接鱗珪石に変移し、 K_2O の時は $883^\circ\sim 902^\circ\text{C}$ で、 Li_2O の場合は 1005°C 以上で変る。クリストバル石は中間相として Li_2O を加えた場合は、 893°C 以上で、 Na_2O は 898°C 、 K_2O は 902°C 以上で生ずる。真空中で石英に塩化ナトリウムを加えて加熱すると 鱗珪石は現われず、 1050°C でクリストバル石が生成し始める。この結果は鱗珪石の形成が固態の場合に於て行なわれることを示している。石英とクリストバル石は純粋の珪酸の安定結晶相であり、鱗珪石は二成分系の分解熔融相として存在する。(Jour. Am. Ceram. Soc., **44**, 82~86, 1961) [青木]

8497, カミングトン閃石問題 Layton, W., Phillips, R.

直閃石—カミングトン閃石系列角閃石の分析結果から、両者は同質二像ではないことは明らかである。すなわち、カミングトン閃石には、かなりの Ca, Mn が含まれるが、直閃石には殆ど含まれないが、つて、直閃石の化学式は $(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ で表わされ、カミングトン閃石は $(\text{Ca}, \text{Mn})_x(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_{7-x}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH}_2)$ で示される。この x は 1 より小さい。

著者は、カミングトン閃石の単斜対称は 8 配位の位置をしめる少量の Ca, Mn にもとづくものと考えている。

角閃石類は大ざっぱに次の様に分類される。

斜方角閃石

Ca を含まない角閃石—直閃石系列

単斜角閃石

Ca に乏しい角閃石—カミングトン閃石系列

石灰質角閃石

アルカリ角閃石

(Min. Mag., **32**, 659~663 1960)

[蟹沢]

8498, 石灰岩及び大理石中のヘリウム Fanale, F., Kulp, J. L.

炭酸塩鉱物にヘリウム法を適用し時代決定を行う場合の問題を議論した。U-Pb 法, K-A 法更に化石に依つて絶対年代の既知の石灰岩, 大理石, 氷州石, 貝化石中のウランとヘリウムの量を測定した。堆積性方解石には期待されたよりもはるかに少いヘリウムの量しか検出されずウランが方解石の格子構造の外にある事を示す。又格子構造の内外にあるウランの比に依つてヘリウムの保存量が異つて来る。粗粒の大理石は時代や α -粒子放射量から計算した以上のヘリウムが検出される。此の場合過剰のヘリウムは液状包有物に含まれ試料粉砕の過程で失なわれヘリウムの量が減少する。この過不足のヘリウム量は次の式で与えられる。

過剰量 ;

$$\frac{\text{He measured} - \text{He expected}}{\text{He expected}} \times 100$$

保存量 ;

$$\frac{\text{He measured}}{\text{He expected}} \times 100$$

それ故地質年代の決定にはヘリウム法は炭酸塩鉱物には適用出来ない様に思え

る。(Am. Min., 46, 155~167, 1961)

[北代]

8499, Rhodesia, Benson ペグマタイトの鉱山の holmquistite von Knorring, O., Horung, G.

Holmquistite はリシウム角閃石で、斜方晶系に属し、構造的には直閃石に類似し、後者の MgMg を LiAl 置換したものである。著者等は南 Rhodesia の北東部、Mtoko-Fungwe 地域のペグマタイトを研究中、この鉱物をリシウムペグマタイトの接触部で角閃岩の周縁部の中に発見した。その光学性質は α 1.624, β 1.644, γ 1.651, $2V\alpha$ $52^\circ \pm 1^\circ$, 多色性は α 淡黄, β 桃一重, γ 淡紫, Sp. gr. は 3.09, 化学組成は SiO_2 59.06, Al_2O_3 12.38, TiO_2 0.20, Fe_2O_3 2.36, FeO 10.84, MnO 0.25, MgO 8.82, CaO 0.21, Na_2O 0.11, K_2O 0.05, Li_2O 3.33, $\text{H}_2\text{O}+2.09$, $\text{H}_2\text{O}-0.07$, F 0.18, $\text{O}=\text{F}$ 0.08, Total 99.87, 分析者 O. Von Knorring. (Min. Mag., 32, 731~735, 1961) [青木]

8500, Arkansas, Miller chondrite Mason, B., Wiik, H. B.

1930 年 7 月 13 日, Arkansas, Miller の農場に落下した隕石は $32 \times 30 \times 30$ cm, 36lbs であった。この化学組成は Fe 19.90, Ni 1.60, Co 0.061, FeS 5.39, SiO_2 38.13, TiO_2 0.142, Al_2O_3 2.06, Cr_2O_3 0.32, FeO 4.74, MnO 0.31, MgO 23.71, CaO 1.61, Na_2O 0.82, K_2O 0.098, P_2O_5 0.50, $\text{H}_2\text{O}+$ 0.06, C 0.015. 構成鉱物は斜方輝石 (En_{82}), 橄欖石 (Fo_{82}), 斜長石 (An_{10}), ニッケル鉄, トロイライト, クローム鉄鉱及び少量の透輝石と燐灰石(?)である。また研磨面で自然銅が一粒とみめられた。この隕石の比重は 3.68 であった。

(Geochim. Cosmochim. Acta, 21, 266~271, 1961)

[青木]

8501, Kyushu chondrite Mason, B., Wiik, H. B.

1886 年 10 月 26 日午後 3 時頃, 鹿児島県に隕石が落下した。目方は 46.4kg, 比重は 3.53. 化学組成は Fe 6.27, Ni 1.34, Co 0.046, FeS 5.89, SiO_2 39.93, TiO_2 0.14, Al_2O_3 1.86, Cr_2O_3 0.54, FeO 15.44, MnO 0.33, MgO 24.71, CaO 1.70, Na_2O 0.74, K_2O 0.13, P_2O_5 0.31, $\text{H}_2\text{O}+$ 0.27, C 0.03, Total 99.67%. 構成鉱物は橄欖石 (Fo_{74}), 紫蘇輝石 (En_{78}), maskelynite, ニッケル鉄, トロイライト, クローム鉄鉱, 燐灰石である。

化学組成からこの隕石は Prior の分類では Baroti と Soko-Banja 型の紫蘇輝石—橄欖石 chondrite に属し, Urey と Craig の分類では全鉄が少ない L 属になる。(Geochim. Cosmochim. Acta, 21, 272~275, 1961) [青木]

8502, Arizona, Holbrook chondrite Mason, B., Wiik, H. B.

この隕石は 1912 年 7 月 19 日に Arizona, Navajo County, Holbrook に, 3×0.5 mile の地域にばらばらになつて落下した。2ヶ月間に 14000 個採集され, 総量は 218kg 以上であった。化学組成は Fe 7.18, Ni 1.09, Co 0.054, Cu 0.0096, FeS 7.94, SiO_2 40.11, TiO_2 0.14, Al_2O_3 1.90, Cr_2O_3 0.51, FeO 12.01, MnO 0.37, MgO 25.18, CaO 1.74, Na_2O 0.93, K_2O 0.10, P_2O_5 0.40, H_2O 0.27, C 0.06, Total 99.99%. 構成鉱物は橄欖石 (Fo_{74}), 紫蘇輝石 (En_{76}), 斜長石 (An_{15}), ニッケル鉄, トロイライト, クローム鉄鉱, 燐灰石である。比重は 3.56. また Ba, Bi,

Cs, Cu, In, Pb, Li, Hg, Rb, Sc, Se, Sr, Te, Tl, Th, U, V, Y, Zr 等を微量含み, Geiss と Hess によると K-A 法による絶対年代は $4.4 \pm 0.1 \times 10^9$ 年である。(Geochim. Cosmochim. Acta, **21**, 276~283, 1961) [青木]

岩石学及び火山学

8503, 頁岩の蒸気圧下の熔融 Wyllie, P. J., Tuttle, O. F.

10,000~40,000 psi の水蒸気圧において 5 個の化学組成の判っている Pennsylvania 産の頁岩の熔融開始の PT カーブを作成した。10,000 psi では 780°, 40,000 psi では 720°C で溶け始め鉱物相としては石英, ムル石, 白雲母, 灰長石, 紫蘇輝石等が生成される。この温度は花崗岩のものよりも 20°C 高い。頁岩の半分が溶けた時の温度は熔融開始温度よりも 150°C 高く, この時の液は花崗閃緑岩の組成を示し, 玄武岩の熔融開始温度と一致し, また花崗岩の液相線よりも高い。頁岩の完全熔融によつて生じた液は玄武岩よりも安山岩マグマの組成に近いが, 正規の火成マグマとは化学組成に顕著な相異がみられる。また部分熔融は頁岩が高度の変成作用を受けた時に起ると考えられる。(Geol. Mag., **98**, 56~66, 1961) [青木]

8504, 西太平洋, ボナベ島のアルカリ岩 Yagi, K.

西太平洋, カロリン群島のボナベ島は, 主として, 変質したアルカリ玄武岩熔岩流や火山碎屑岩から成る開析された楕状火山である。著者は故田山博士が採集した標本について岩石学的研究を行つた。観察された岩型は, 橄欖石玄武岩, 霞

石玄武岩, ピクライト, モンチカイト, 粗面安山岩, 及び粗面岩であり, それらの造岩鉱物は, 斜長石, 玻璃長石, アンソクレーズ, 霞石, 方ソーダ石, 方沸石, 橄欖石, チタン輝石, 普通輝石, エジリン輝石, ケルスタイト, パーケヴィカイト, 黄長石, 磁鉄鉱, チタン鉄鉱である。含石英岩は全然みられないことは注目に値する。数個の代表的な岩型及び造岩鉱物の化学分析から, この島の岩石化学的特性が論じられる。岩石組合わせは, 太平洋諸島に広くみられるものであり, その傾向は橄欖石玄武岩漿の結晶分別作用で説明される。同じカロリン群島のトラツク島やクサイ島と同様にこの島も, K より Na の多いアルカリ岩を形成しており, 一方西方のマリアナ, バラウ群島は, ソレアイト岩或いはカルクアルカリ岩によつて特徴づけられているということは注目される。その関係は岩石区という観点から論じられる。(21st Int. Cong. part 8, 108~122, 1960)

[千葉]

8505, ニューゼーランドの低変成鉱物相 Coombs, D. S.

ニューゼーランド地向斜の低変成岩中の鉱物組合せに対して, 鉱物相の概念が PT 条件に応じて適用された。その結果, 沸石相は再検討され, 沸石相と緑色片岩相との間に新にプレーナイトーパンペリー石ーメタグレイワツケ相を設定した。その鉱物組合せは石英ープレーナイトー緑泥石, 石英ー曹長石ーパンペリー石ー緑泥石で, 沸石を含まず, また藍閃石片岩相に特徴的な硬玉, ローソン石も存在しない。この場合, 含水 Ca-Al 珪酸塩鉱物が重要な鍵となり, その安定関係が論じられている。ローソン石ー石英ー緑

泥石の組合せは、緑れん石の組合せと同様な関係をもつパンベリー石を含む組合せより高压、或は低温で促進される。カオリナー方解石-石英の組合せから、ワイラカイト、灰長石及びモンモリロン石の熱水結晶作用が報告されている。(21st Int. Cong. part 8, 339~351, 1960)

[蟹沢]

8506, California, Leech Lake Mountain の超塩基性岩と変成作用 Chesterman, C. W.

Leech Lake Mountain では、橄欖岩（現在は蛇紋岩）岩床と Franciscan（上部侏羅系から下部白亜系）の graywacke 及び凝灰岩質な graywacke との接触部が観察される。この超塩基性岩は蛇紋岩として貫入したものではなく、liquid magma として貫入したものである。貫入に際しては、周辺の岩石に glaucophane schist facies に属する変成作用を与えている。graywacke には多量の硬玉が生成されているが、凝灰岩質のそれに硬玉はみられない。又貫入に伴って熱水作用をもたらし、graywacke は部分的に蛇紋岩化すると共に nephrite, 硬玉質な輝石、加水柎榴石、ヴェスブ石などからなる細脈が蛇紋岩中にみられる。

更に輝緑岩が橄欖石に切られる部分も存在し、そこでは、橄欖岩は nephrite に、輝緑岩は緑泥石-蛇紋石-ケルースト角閃石-陽起石-パンベライト岩に変化している。熱水作用は輝緑岩中の長石を或部分ではパンベライトに、titani-ferous な普通輝石を緑泥石、陽起石或は crossite に変化せしめ、イルメナイト及び柎石を leucoxen に変じている。(21st Int. Cong., part 8, 208~215, 1960)

[大貫]

'8507, 西パキスタン Taleri Mohammad Jan の蛇紋岩-石灰岩の接触部 Bilgrami, S. A.

Taleri Mohammad Jan では蛇紋岩と石灰岩が接触し、そこでは蛇紋岩はアンチゴライト、灰柎柎榴石、ヴェスブ石、透輝石、柎石、クリノクロアその他より構成され、一方石灰岩は再結晶し、珪灰石、灰柎柎榴石、ヴェスブ石、コンドロライト、透輝石などが生じている。透輝石、クリノクロア、ヴェスブ石の化学分析値を挙げ、この三鉱物と蛇紋岩、石灰岩について更に微量元素の定量を行つて

いる。
岩石及び鉱物を成因的に考察すると、まず橄欖岩が石灰岩に接触変成作用を与えて、それを再結晶させ同時に珪灰石、柎榴石などを形成した。その後熱水作用が働き、橄欖岩を蛇紋岩化すると共にヴェスブ石、クリノクロアなどの含水鉱物を形成した。熱水作用の温度は少なくとも 450°C であつたろう。(Am. Min., 45, 1008~1019, 1960)

[大貫]

8508, 南東スイス Bergell 山塊のジルコン年代 Grünen, F. M., Stern, T. W.

南東スイス、アルプスの Pennin nappe 系を切る Bergell 花崗岩体から2種のジルコン試料を得て Pb/ α 法による時代決定を行なつた。ジルコンのメッシュの大きさ -30+100 と 100+200 とのものについて各々 25 \pm 10 MY 及び 30 \pm 10 MY の値を得た。これ等の値は本地域の構造的及び層位学的標準により支持され、漸新世の底盤の進入時として認められている範囲である。(Schw. Min. Pet. Mitt., 40, 253~259, 1960) [河野]

8509, Aarm 山塊の岩石及び Habkern 花崗岩の多色ハローによる年代

Pesteels, P.

Aarm 山塊及び Habkern 花崗岩中の黒雲母の多色中ハローに変成作用の及ぼす働きについての研究を行なった。北部 Aarm 山塊の岩石のハローはアルプス変成作用の間に弱められていることが明らかとなつた。これらの例は非常に弱い Epi- 変成作用も亦ハローに影響し得ることを確めた。Habkern 花崗岩のハローは約 300M. Y の古さを有し、前三畳紀の可能性が大である。これらハローはアルプス変成作用に全然か或は極めて僅かしか影響されてなく、薄片で少しも変成の影響があらわれていない事実と良く一致している。(Schw. Min. Pet. Mitt., 40, 261~266, 1960) [河野]

8510, K-A 法によるアルプス岩石の時代決定 Krummenacher, D., Evernden, J. F.

アルプスの Aiguilles-Rouges, Mont-Blanc, Grand-Paradis よりの 9 個の岩石を K-A 法により時代を決定した。後者の地域では地質の見解と良く一致をみた。しかるに前 2 地域では一般に A の逸出を示して若すぎた。この A の逸出はアルプス造山作用及び Hercynian 造山作用の中に働いた熱水及び変成作用による加速された拡散速度により説明される。(Schw. Min. Pet. Mitt., 40, 267~277, 1960) [河野]

8511, 珪酸塩岩石及び鉱物の主要成分の定量的分光化学への新方法 Schwan-der, H.

本論文の始めに珪酸塩岩石及び鉱物が定量的に分析出来る 2 つの分光化学的方法を記載した。前者は古い文法で半年前迄本研究室で使っていたもので、励磁の条件を一定に保つ事の出来ない重要な欠点を持っていた。後者の新しい方法はそ

の欠点を改良したもので、密着電極と stallwood 空気射出で励磁を良くした。論文の後半は実験の精度を 2, 3 の鉱物及び岩石の分析結果から論じた。選ばれた試料は分光化学と普通重量分析の両方で行ない、分析結果から鉱物の化学式の成分を計算した。岩石試料は有色鉱物と無色鉱物に分離して分析したので鉱物成分を算出し、且つ薄片積算の測定結果と比較することが出来た。分光分析での結果は従来の重量分析での結果よりより、精確であることが確定された。(Schw. Min. Pet. Mitt., 40, 289~311 1960)

[河野]

金属鉱床学

8512, 金属硫化物の固体拡散及び気化作用の実験研究 Macdougall, J. F. Michle, B. K., Guy-Bray, T. V., Saul, V. A., Gill, J. E.

Free oxygen が存在していない状態での "non-volatile" sulfides の固体拡散作用並びに気化作用について、金属硫化物の融点以下での実験を行つた。実験された金属硫化物は主として FeS と CuS で、これらの他に Pb-sulfide, Zn-sulfide Mn-sulfide, Co-sulfide, Ni-sulfide も行なわれている。これらの鉱物を、直径 0.5 吋の厚さの円板にして重ね合せ、主として約 300°C から 1000°C 以下の温度で、且つ窒素ガス中、硫黄ガス中、窒素と硫黄の混合ガス中で時間を変化させて生じてくる共生関係について観察した。その結果、FeS と CuS とを窒素ガス中で、300°C 以上で加熱した場合、斑銅鉱と黄鉄鉱の層が FeS の方に生じる。反応生成物の層の厚さは時間の平方根に比例し、温度と共に増加する。水蒸気や過剰の硫黄ガスは殆んど影響がない。も

し2つの円板の間に岩石円板をおいた場合、その岩石円板中に脈状に輝銅鉱が生じ、又岩石円板中に黄鉄鉱粒子が入っていた場合、黄鉄鉱を交代して輝銅鉱、黄銅鉱が生じる。550°C でCuS と鉄緑泥石とは反応を起すが、黒雲母や緑簾石、古銅輝石、普通輝石、菱鉄鉱、方解石では起らない。CuS を300°C 以上で熱すると、輝銅鉱(或いは digenite)に再結晶する。CuS と磁鉄鉱を接して同様の実験を行なった場合、磁鉄鉱中に黄鉄鉱を生じ、更に変化が進めば、黄銅鉱→斑銅鉱へと変化する。すべての実験を通じて、Cu は Fe より拡散速度が大きい。sulfides からの Fe および Cu の気化作用については Fe では 550°C で、又 Cu では 675°C で記録された。(Econ. Geol., 56, 362~391, 1961) [梅原]

8513, 電気分解による マンガン鉱物の陽イオン置換について Sreenivas, B. L., Roy, R.

天然の鉱物に於いてイオン置換の現象は広く知られており、粘土鉱物、沸石等については多くの研究がなされて居るが、近年マンガン鉱物に関しても此の現象の重要性が認識されて来たので、数種のマンガン鉱物に於ける陽イオンの挙動を電気分解法により観察した。普通の酸化マンガン鉱物中、本実験で変化の認められたのは braunite, franklinite, cryptomelane のみで、psilomelane, hollandite, lithiophorite, chalcophanite, helaerolite 等は電気分解により何らの変化も生じない。中でも最も興味あるのは cryptomelane で、その K^+ を失いつつ中間相である $\alpha^1\text{-MnO}_2$ を経て 15~20 時間で完全に $\gamma\text{-MnO}_2$ に転移することが認められた。中間相である $\alpha^1\text{-MnO}_2$ は maximum distorted crypt-

omelane phase で凡そ 50% の K^+ を失い、a 軸が 9.82→8.78 Å, c 軸が 2.83→2.77 Å と縮少している。此の転移は天然に於いても同じ経過をたどつて行なわれるものと考えられる。braunite は電気分解により数時間後には一部の Si, Mn を失つて bixbyite 様の X 線回折を示す鉱物へと変化し、又 franklinite は相当量の Zn, Fe(Mn) を失なうことが認められる。(Econ. Geol., 56, 198~203, 1961) [島]

8514, Yellowknife 地方の含金石英脈の硫黄同位元素の研究 Wanless, R. K., Boyle, R. W., Lowdon, J. A.

Yellowknife 地方は広域変成作用を受けた Precambrian に属する green stone 及び水性堆積岩類と花崗閃緑岩が主に分布する。これ等は含金石英脈を伴い、硫化鉱物、硫酸塩鉱物その他を随伴する。その他石英-炭酸塩鉱物の小脈が見られる。これ等鉱脈及び母岩中の S 同位元素 S^{32} , S^{34} について隕石中の単硫鉄鉱を基準として求めた。

母岩として花崗閃緑岩は +5% で S^{34} が基準物質より多く、石英斜長石斑岩でも同様である。green stone では花崗岩質岩石よりは S^{34} が少く、amphibole facies で +1.9%, epidote facies では花崗閃緑岩より速くはなれるにつれ S^{34} が少くなり、平均 +1.4% を示す。

初期の tension fracture に母岩中からもたらされて生じた石英脈では S^{34} が green stone より更に少く、 S^{32} が多く集中する事を示している。破碎帯を横切つて存在する鉱床は一部を除き、母岩と同様に花崗閃緑岩よりはなれるにつれ、 S^{34} を減じてくる。green stone 中では変質帯が存在し、 S^{34} は脈中で最大となり変質帯を経て母岩まで次第に減ずる。

又共生する硫化鉍物でも初期より後期程 S^{34} を減じ S^{32} に富んでくる。以上の鉍床を切つて存在する石英・炭酸塩鉍物のレンズ状鉍脈では常に S^{32} に富み、又鉍床中の輝緑岩々脈附近では硫化鉍物は S^{34} が著しく、共に S^{32} は圧力、温度の影響を受けて移動し易い事を示している。

鉍脈及び断層から生ずる地下水中の硫酸塩鉍物については、この地帯の硫化物と関連して S^{34} に富んでいる。

S 同位元素の分布は花崗岩化作用及び変成作用に伴う温度勾配と関係し、鉍化帯中の硫化物は多分それと関連する母岩からもたらされた。(Econ. Geol., 55, 1591~1621, 1960) [鈴木]

8515, ワシントン. Midnite 鉍山に於けるウランウム鉍化作用 Barrington, J., Kerr, P. F.

ウランウム鉍化作用は白亜紀の Loon Lake 花崗岩と、先カンブリア紀の変堆積岩の接触部に起つている。鉍石は裂罅又は破碎帯の附近に産出しウランウム鉍物は主に硫化鉍物と共生する閃ウラン鉍である。二次的な酸化ウラン鉍物も存在している。カオリン・イライト・モンモリロナイト等の存在から、ウランウム鉍物は熱水溶液から沈澱したと考えられる。しかし、必ずしも Loon Lake 花崗岩の後岩漿作用にもとづくものとは結論出来ない。黄鉄鉍は、初期に高温の溶液から晶出し、温度が 450°C あるいは、それよりいく分低目になると白鉄鉍が晶出して来る。この時期に、少量の黄銅鉍と閃亜鉛鉍が、ウランウム鉍物の結晶作用を促進させて、粗粒の閃ウラン鉍が結晶する。白鉄鉍と閃ウラン鉍のコロイド状沈澱は、 $450^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ の間で行われた。温度が低くなるにつれて pH は増加してくる。カオリン化作用及びイライト

化作用はウランウム鉍物の沈澱より先に起つた。モンモリロナイトは、それよりわずか温度が下り多少アルカリ性の溶液になつた時、即ち閃ウラン鉍の晶出中あるいは、その直後に生成した。花崗岩との接触部附近に、多量のモンモリロナイトがある事から、低温かつ pH が中くらいの状態が、かなり長く継続したものと考えられる。(Econ. Geol., 55, 241~258, 1960) [上野]

石油鉍床学

8516, 大西洋の深海堆積物コアー Darin, B. E., Maurice, E., Goesta, W., Bruce, C. H.

大西洋及び其の近海地域の堆積物約 1000 ケについて研究し、そのうち 221 ケはピストンコアー (35 cm~1275 cm にわたる) について、岩質、粒度組成、微化石、放射性炭素等を調べた結果、堆積作用、堆積量の割合、第 4 紀の地史に関する新しい概念を得た。即ちコアーの岩質から、第 4 紀中に大西洋では、2 つの沈積作用、1) 遅いが連続的な沈積、2) 濁水流 (turbidity current) による急激な沈積が重要な役割を演じた。堆積物の量は海底地形に著しく影響され、堆積盆を分離している高処にはなく、submarine canyon, 深い平な盆地底等のみにみられる。その沈積量は特に濁水流堆積物に左右されることが多く、1000 年に 0.5~274.4 cm に亘っている。白堊紀層より以前の海底露出のないこと、大西洋、大平洋に於ける地震波による未凝固堆積物の厚さが 800~1000m に限られていることから、現在大洋下にある地殻は、中用代後期のある時期に劇的な再編成運動を受けたものと見られる。コアーの 108 ケ中の浮游性有孔虫の移動と 10 ケのコアーの 37 の放射性炭素系資料による沈

積量の割合から, last glacial age は 6 万年前に始まり, 1 万 1 千年前に終わったことを示している。コアの化石群集帯と第 4 紀の気候変化との十分な対比は, 将来更に長いコアが得られることにより達せられるであろう。(Bull. Geol. Soc. Am. 72, 193~286, 1961) [田口]

8517, 農業用水源としての地下水調査の基礎的研究 佐々木実

本文は農業用水としての立場から地下水を取扱っているけれども, 石油や天然ガスの貯溜層の母体となる透水層, 又その帽岩たるべき不透水層の問題や, 油田の水圧型鉱床の解明等に関しても教える所が多い。海岸平野 (東京都江東区域, 山口県光市)・沖積平野 (多摩川中流部, 倉敷平野, 沼津平野)・扇状地 (那須野原, 釜無川等)・台地 (三方原, 松本平)・火山山麓 (富士山, ハケ岳) 等について地質と地下水の関係を研究している。尙石油や天然ガスの移動, 集積, 逸散, 破壊等の現象は沖積層の研究を通じて明瞭に理解されることと思われる。(資源総合開発研究所 研究報告 2 号 1~114, 1960) [牛島]

8518, Comb Ridge-Navajo 山地の堆積岩節理 Hodgson, R. A.

標題地域に発達するベンシルヴァニアンから後期白堊紀までの堆積岩の節理を空間的關係, 走向, 傾斜, 長さ等について計画的に測定した。節理線 (節理面と露岩面との交叉により示される線) の連続の性質, 節理面の特徴について特に注意を払い, この性質と種々の節理間の空間的關係に基づいて著者独自の節理の分類及び命名を与え, Systematic joint (節理面が平行か, ほゞ平行なもの) と non-Systematic joint (節理面が不規則に並ぶもの) に大別している。

節理の本質的成因が分っていない故, 記載的性質に基づいた分類が現段階では合理的であり, 本地域では広域的な joint pattern と systematic joint 間には密接な関係を示す積極的データがなく, 褶曲構造と節理方向も無関係である。

本地域の節理成因の仮設として, systematic joint は潮汐力 (tidal force) によ

って生じ, 先に出来た節理方向が, 上部岩層に影響を与え, 連続的に形成されるものであろう。野外観察も節理が, 堆積岩生成初期に出来たことを支持している。併し量的資料が不足であり, 究極的な節理の成因は多くの地域からの資料を待つて, 評価されるべきであろう。節理の分類, 成因等についての簡単な歴史的考察も与えてある。(Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 45, 1~38, 1961) [田口]

8519, 毛細管測定法による原油の Wetting Tencencies の測定 Johansen, R. T., Dunning, H. N.

毛細管測定法によつて数種の原油 (Uniat, Bradford, Grass Creek, Lance Creek, Oklahoma City, Rio Bravo, Bartlesville-Dewey, Tatums) と脱イオン水との間の界面張力を測定した所, 上記原油の中最初の 4 種は, 水, 油, ヌラス系に於て水がガラス濡す (water wet) が, 最後の 4 種は反対に油がガラスを濡す (oil wet) ことが明になった。

然し, oil wet の原油中のアスファルト分を除去すると water wet に変えることが分つた。又 γ -線を照射することによつても oil wet を water wet に変えることが出来る。然し water wet の原油に空気を吹き込んで酸化させてみたが, これを oil wet に変えることは出来なかつた。多くの表面活性剤は界面張力を減少させるが wetting tendencies を変化することは出来なかつた。然し Na-tripolyphosphate の水溶液を用いると oil wet の原油を water wet に変えることが出来た。NaCl やクエン酸類はやはり wetting tendencies を変え得ないが, Na-carbonate 及 Na-citrate は之を変え得た。これ等について詳しい実験性果を記してある。油層中で果して油と水はどちらが砂の表面を濡しているかは, 原油の移動, 原油の回収に重大な影響がある。oil wet 原油の場合には適当な活性剤 (Na-tripoly phosphate) や Na-carbonate 等を混入した水を圧入することによつて回収率を増加することが可能である。(Bureau of mines U. S. RI 5752, 1961) [牛島]

投 稿 規 定 投稿者は次の点に注意して下さい。

1. 論文は和文又は英文原著とする。和文原稿は原稿用紙に当用漢字を用いて横書、英文原稿はタイプライトすること。
2. 図は白紙又は青色印刷の方眼紙に墨又は黒色インクで大きく書き、1/2 又は 1/3 などに縮小するのに適するよう、文字や記号を大きく書くこと。特に折り込み図の原稿は細部まで明瞭に書くこと。
3. 引用文献は論文末尾に引用順に一括して認ため、著者名、表題、掲載誌又は単行書名、巻、頁、年等の順に記すこと。
4. 別刷は 30 部まで経費を学会で負担するが、それ以上は実費を著者が支払うこと。

本誌抄録欄担当者 (五十音順)

青木謙一郎	秋月 瑞彦	阿部 宏	阿部 正宏	植田 良夫
上野 宏共	牛島 信義	梅原 嘉明	宇留野勝敏	大貫 仁
大沼 晃助	大森 啓一	折本左千夫	加藤 磐雄	蟹沢 聰史
河野 義礼	北代 吉宏	今野 弘	島敬 史	島田 昱郎
鈴木 光郎	関 寿和	田口 一雄	竹内 常彦	千葉とき子
長谷川修三	松本 隆士	山岡 一雄		

昭和 36 年 7 月 1 日 印刷		昭和 36 年 7 月 5 日 発行	
発行所	仙台市片平丁 東北大学理学部内 日本岩石鉱物鉱床学会 〔電話仙台③ 5111 (内線311)〕	入会申込所	仙台市片平丁 東北大学理学部内 日本岩石鉱物鉱床学会
編集兼発行者	大 森 啓 一	会費払込先	同 上〔振替仙台 8825 番〕
印刷所	仙台市堤通27〔電話③2207〕 笹気出版印刷株式会社	本 会 会 費	一カ年分 正 会 員 1,000 円 購読会員 1,800 円
印刷者	笹 気 幸 助	本 誌 定 価	一 部 150 円 (会員外) © 1961

The Journal of the Japanese Association
of
Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists

CONTENTS

Minor compositions in quartz from Naegi, Gifu Prefecture	K. Omori and H. Konno
Growth hillocks developed on pyramids of quartz crystal	M. Akizuki
Thermal transformation of penwithite	K. Ito
Pumpellyite in Sangun metamorphic rocks of Okayama Prefecture	Y. Seki and C. Mitsuno
Livingstonite from Huitzuco and metacinnabar from Las Pailles, in Guerrero, Mexico	K. Adachi and Y. Hariya

Notes and news

Announcements of the Association.

Abstracts:

Mineralogy and crystallography. Conversion of quartz to tridymite, etc.

Petrology and volcanology. Hydrothermal melting of shales, etc.

Sci. of metallic deposits. Experimental investigation of solid diffusion, etc.

Sci. of petroleum deposits. Atlantic deep sea sediment cores, etc.

Published monthly by the Association in the Institute of
Mineralogy, Petrology and Economic Geology,
Tohoku University, Sendai, Japan